KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: E. ÜHLEIN, Frankfurt a. M. · Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Band 166 | September 1959 | Heft 1

INHALT

Einladung zur 19. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Bad Oeynhausen vom 22. bis 23. Oktober 1959 1

Originalarbeiten

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Becker, Gerhard W., Spannungsrelaxation und Deformationsretardation von Hochpolymeren (mit 10 Abbildungen) 4

Aus dem Ammoniak-Labor der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Rhein)

Wisseroth, Karl, Das viskoelastische Fließverhalten in dimensionsanalytischer Behandlung, 1. Mitteilung (mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle) 10

Aus dem Ammoniak-Labor der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Rhein)

Wisseroth, Karl, Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls viskoelastischer Systeme aus rheologischen Messungen, 2. Mitteilung (mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen) 14

From the Dept. of Mechanical Engineering, Tohoku University, Sendai (Japan)

Yokobori, Takeo, Fracture, Fatigue and Yielding of Materials as a Stochastic Process (with 6 figures) 20

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Engelter, Ad. und *F. H. Müller*, Ein neues Präzisionsgerät zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten (mit 22 Abbildungen in 33 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 25

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 71 Abbildungen in 86 Einzeldarstellungen und 14 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Wolf, Friedrich und *Annerose Ternow*, Gas-flüssig-Verteilungskoeffizienten für dünne Flüssigkeitsschichten auf polaren Trägern (mit 4 Abbildungen und 3 Tabellen) 38

Aus dem Labor für Hochpolymere, Marburg/Lahn

Müller, F. H. und *K. Huff*, Zur Frage der reduzierten Darstellung des dielektrischen Spektrums bei Hochpolymeren (mit 5 Abbildungen) 44

Aus dem Labor für Hochpolymere, Marburg/Lahn

Müller, F. H. und *K. Huff*, Dielektrische Untersuchungen am Mischsystem Polyvinylisobutyläther-Dekahydronaphthalin (mit 8 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 47

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Tokyo (Japan)

Kuno, Hiroshi, Effect of Density and Viscosity of Liquids on Sedimentation Volume of Powder (with 3 figures and 1 table) 54

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Lautsch, W., Über den Mechanismus der biochemischen und chemischen Peptid-Synthese . . . 55

Buchbesprechungen 57

Zur Besprechung eingegangene Bücher 64

Referate 65

Berichtigung 96

Soeben erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · XVIII, 474 Seiten mit 47 Abb. u. 15 Tab. 1959. Ganzleinen DM 50,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 166 September 1959 Heft 1

Einladung
zur 19. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Bad Oeynhausen
vom 22. — 23. Oktober 1959

Mittwoch, den 21. Oktober

abends ab 19 Uhr

Begrüßungsabend im Café im Rosengarten (früher Kleines Kurhaus). Zwangloser Treffpunkt für die anreisenden Tagungsteilnehmer.

Donnerstag, den 22. Oktober

vormittags 9 Uhr s. t. (Großes Kurhaus, Kursaal)

Begrüßung und Eröffnung der Tagung durch den Vorsitzenden, anschließend

FACHVORTRÄGE mit Diskussionen:

Prof. Dr. *J. Stauff*
(Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)
Grenzen und Aufgaben der Kolloidchemie
– 30 Minuten –

Dr. *S. J. Gregg*
(Department of Chemistry, University of Exeter, England)
The production of highly disperse solids
– 30 Minuten –

Dr. *H. Pfleger*
(Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg)
Kieselsäuresole als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer
– 20 Minuten –

Prof. Dr. *W. Noll*, Dr. *K. Damm* und Dr. *R. Fauss* (vorgetragen von *K. Damm*)
(Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, Anorganisches Laboratorium)
Neue Untersuchungen zur Bestimmung von OH- und H_2O-Gehalten in Kieselsäuregelen
– 20 Minuten –

Ing. *M. Mårtensson*
(Institut für Physikalische Chemie der K. Technischen Hochschule Stockholm, Schweden)
Untersuchungen der Gasadsorption an gesinterten porösen Membranen zum Zwecke der Anreicherung der Uran-Isotope nach dem Gasdiffusionsverfahren
– 30 Minuten –

Dr. *H. Rechmann*
(Titangesellschaft mbH., Leverkusen)
Beitrag zur sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmung im Äquivalentdurchmesserbereich von 0,1 bis 10 μ
– 20 Minuten –

Dr. *J. L. von Eichborn*
(z. Zt. Wiss. Mitarbeiter am Mineralogischen Institut der Universität Bonn)
Kolloidkundliche Probleme bei der Sedimentationsanalyse, insbesondere von Böden und deren „Tonfraktion"
– 15 Minuten –

Ende der Vorträge gegen 13 Uhr – Mittagessen zwanglos

nachmittags 15 Uhr s. t.

Prof. Dr. *U. Hofmann*
(Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt)
Der Verlauf der Quellung bei Kollagen, Schichtsilikaten, Polyphosphaten und Nucleinsäuren
– 30 Minuten –

Prof. Dr. *A. Buzágh*
(Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Lorand Eötvös-Universität Budapest, Ungarn)
Über die Löslichkeit des Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen
– 30 Minuten –

Dr. *O. Henning*
(Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena)
Untersuchungen über die Gelierung von Seifen mit Kohlenwasserstoffen
– 20 Minuten –

Dr. *R. Rehage*
(Institut für theor. Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen)
Über das Quellungsgleichgewicht und die Quellungsgeschwindigkeit von vernetztem Polystyrol in guten und schlechten Quellungsmitteln
– 15 Minuten –

Prof. Dr. *H. Thiele*
(Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel)
Feldausnützung bei Elektrodialyse
– 20 Minuten –

abends 20 Uhr
Literarisches Kabarett (Arche Nova) im Kurtheater

Freitag, den 23. Oktober

vormittags 9 Uhr s. t.
Fortsetzung der Fachvorträge mit Diskussionen (Großes Kurhaus, Kursaal)

Prof. Dr. *W. Scheele*
(Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover)
Grundsätzliches und gemeinsame Merkmale der Kinetik der Schwefel-Abnahme bei beschleunigten Vulkanisationsvorgängen
– 25 Minuten –

Prof. Dr. *M. M. Samygin*
(Universität Padjadjaran, Fakultas Kedokteran, Indonesien)
Über die Oberflächeneigenschaften des frischen und stabilisierten Latex
– 20 Minuten –

Prof. Dr. *J. H. Schulmann*, Dr. *W. Stoeckenius* und Dr. *L. M. Prince* (vorgetragen von *W. Stoeckenius*)
(School of Mines Columbia University, Rockefeller Institute, New York City, Reichhold Chemicals Inc., Elizabeth, New Jersey)

Die Bildung von Mikroemulsionen und ihre Darstellung im Elektronenmikroskop
– 30 Minuten –

Dr. *D. G. Dervichian*
(Institut Pasteur, Service de Biophysique, Paris, Frankreich)

Die Molekularassoziation zwischen Alkoholen und Fettsäuren in wäßrigen Phasen und das Solubilisierungsproblem
– 30 Minuten –

Prof. Dr. *P. Ekwall*, Dr. *J. Danielsson* und Dr. *L. Mandell* (vorgetragen von *P. Ekwall*)
(Institut für physikalische Chemie der Akademie Åbo, Finnland)

Assoziations- und Phasengleichgewichte bei der Einwirkung von Paraffinkettenalkoholen an wäßrigen Lösungen von Assoziationskolloiden
– 25 Minuten –

Dr. *H. Lange*
(Henkel & Cie GmbH, Grenzflächenchemisches Laboratorium, Düsseldorf)

Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration
– 25 Minuten –

Dr. *F. Krleza*
(Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Sarajewo, Jugoslavien)

Die Regel von Schulze-Hardy und von Burton-Bishop bei der Koagulation positiver Al-hydroxydsole
– 15 Minuten –

Ende der Vorträge gegen 13 Uhr – Mittagessen zwanglos

nachmittags 14.45 Uhr
Mitgliederversammlung lt. § 8 der Satzung

15 Uhr s. t.
Fortsetzung der Fachvorträge mit Diskussionen

Prof. Dr. *M. Ulmann* und Dr. *M. Richter* (vorgetragen von *M. Ulmann*)
(Institut für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin)

Die papierchromatographische Trennung von Stärkekomponenten
– 15 Minuten –

Prof. Dr. *H. L. Booij*
(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijksuniversiteit Leiden, Holland)

Zur Kolloidchemie des Protoplasmas und das Problem der Permeabilität
– 30 Minuten –

Priv.-Doz. Dr. *A. Kleinschmidt*, Dr. *M. Gehatia* und Dr. *R. K. Zahn*
(Hygiene-Institut der Stadt und Universität Frankfurt a. M. und Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.)

1. Molekulargewichtsbestimmungen von Desoxyribonucleinsäure in der Ultrazentrifuge
2. Molekulare Morphologie von Desoxyribonucleinsäure
3. Biochemisches Verhalten von Desoxyribonucleinsäure
– je 15 Minuten –

Gemeinsames Abendessen, 20 Uhr, Großes Kurhaus (Straßenanzug)

Im Zusammenhang mit der Kolloid-Tagung findet am *Mittwoch, den 21. Oktober*, eine wissenschaftliche Arbeitstagung der **Deutschen Rheologen-Vereinigung** statt.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Spannungsrelaxation und Deformationsretardation von Hochpolymeren

Von Gerhard W. Becker (Braunschweig)

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

1. Einleitung

Zur Ermittlung der zeitabhängigen elastischen Kennwerte hochpolymerer Stoffe haben sich im Langzeitbereich zwei einfache Meßverfahren bewährt: der Spannungsrelaxationsversuch und der Kriech- oder Deformationsretardationsversuch. Im Fall der einfachen Dehnung ergibt sich z. B. aus der Spannungsrelaxation bei zeitlich konstanter Deformation der zeitabhängige Elastizitätsmodul $E(t)$ und aus der Deformationsretardation bei zeitlich konstanter Zugspannung die zugehörige zeitabhängige Nachgiebigkeit $J(t)$.

Den Größen $E(t)$ und $J(t)$ entsprechen bei dynamischer (sinusförmiger) Beanspruchung die frequenzabhängigen (komplexen) Kennwerte $E^*(\omega)$ und $J^*(\omega)$ (ω : Kreisfrequenz). Während sich diese jedoch über ihre Absolutbeträge $|E^*(\omega)|$ und $|J^*(\omega)|$ ganz allgemein an Hand der einfachen Beziehung

$$|E^*(\omega)| \cdot |J^*(\omega)| \equiv 1 \qquad [1]$$

ineinander umrechnen lassen, liefert die phänomenologische Theorie der Viskoelastizität für $E(t)$ und $J(t)$ einen wesentlich komplizierteren Zusammenhang, der sich nur im Grenzfall zeitlich konstanter Größen auf die der Gl. [1] analoge Beziehung

$$E \cdot J = 1 \qquad [2]$$

reduzieren läßt [vgl. hierzu die Zusammenstellungen in (1) bis (3)]. Von den mathematischen Schwierigkeiten abgesehen sind die von der Theorie für die Meßgrößen $E(t)$ und $J(t)$ gegebenen Umrechnungsformeln in praktischen Fällen wegen des stets begrenzten Zeitmeßbereiches nicht exakt anwendbar.

Die Möglichkeit der Umrechnung dieser beiden Größen ineinander ist jedoch von grundsätzlichem Interesse, da im allgemeinen der Einfachheit halber nur von einer der beiden Versuchsarten, vom Relaxationsversuch *oder* vom Retardationsversuch, Gebrauch gemacht wird. Es war daher der *Zweck der* im folgenden beschriebenen *Untersuchung*, durch Gegenüberstellung der am gleichen Material (Polyvinylchlorid mit geringem Weichmacherzusatz) unabhängig voneinander gemessenen Werte $E(t)$ und $J(t)$ *den von der Theorie gegebenen Zusammenhang* an Hand grob vereinfachter Gesetzmäßigkeiten *zu kontrollieren* und damit gleichzeitig deren Anwendbarkeit für praktische Fälle zu prüfen[1]).

2. Das 3-Parameter-Modell

Zur Veranschaulichung der Gegebenheiten genügt es, das Zeit- bzw. Frequenzverhalten der verschiedenen Kenngrößen am einfachsten allgemeinen Feder-Dämpfer-Modell, dem 3-Parameter-Modell, zu betrachten. Die für

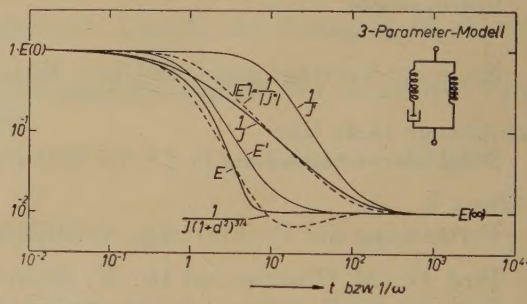


Abb. 1. Für ein 3-Parameter-Modell berechnete Kurven der zeit- bzw. frequenzabhängigen elastischen Kennwerte $E(t)$, $1/J(t)$, $E'(1/\omega)$, $1/J'(1/\omega)$ und $|E^*(1/\omega)| \equiv 1/|J^*(1/\omega)|$; zum Vergleich die Größe $1/[J(1+d^2)^{3/4}]$ nach Gl. [5]. Angenommene Modulstufe $E(0)/E(\infty) = 10^2$

dieses Modell unter der Annahme $E(0) = 10^2 \cdot E(\infty)$ berechneten Werte E, $1/J$, E', $1/J'$ und $|E^*| \equiv 1/|J^*|$ sind, bezogen auf $E(0)$, in Abhängigkeit von t bzw. $1/\omega$ in Abb. 1 aufgetragen[2]); die Einheit der Abszissenachse ist die Relaxationszeit τ_{rel}. Durch die Gleichsetzung der Zeitvariablen t und $1/\omega$ wird dem theoretischen Ergebnis

[1]) Vgl. hierzu auch die ähnliche Untersuchung von *Sips* (4).

[2]) Hierbei wurde das durch eine parallel geschaltete Feder erweiterte *Maxwell*-Modell zugrunde gelegt (vgl. Abb. 1); für das durch eine in Reihe geschaltete Feder erweiterte *Voigt-Kelvin*-Modell ergeben sich identische Kurven, wenn die Abszisseneinheit mit $E(\infty)/E(0)$ multipliziert wird.

Rechnung getragen, daß in diesem Fall die für reale Stoffe aus einander entsprechenden statischen und dynamischen Meßgrößen berechneten Zeitkonstanten-Verteilungsfunktionen übereinstimmen [vgl. z. B. (2)]. Zwischen den Realteilen E' und J' der komplexen Größen $E^* = E' + iE'' = E'(1 + id)$ bzw. $J^* = J' - iJ'' = J'(1 - id)$ und den Absolutbeträgen $|E^*|$ bzw. $|J^*|$ bestehen die einfachen Zusammenhänge:

$$|E^*| = E'\sqrt{1+d^2} \qquad [3a]$$

bzw.

$$|J^*| = J'\sqrt{1+d^2}\,; \qquad [3b]$$

dabei ist d der Verlustfaktor der dynamischen Größen.

Die Kurven in Abb. 1 zeigen, daß die verschiedenen Kenngrößen in Bereichen, in denen sie nicht von der Zeit abhängen, d. h. für große oder kleine Werte t/τ_{rel}, übereinstimmen. Im Bereich $t \approx \tau_{rel}$ ergeben sich dagegen merkliche Unterschiede, die ganz grob durch die fortlaufende Ungleichung

$$E(t) < E'(1/\omega) < \frac{1}{J(t)} \approx |E^*(1/\omega)| \equiv \frac{1}{|J^*(1/\omega)|} < \frac{1}{J'(1/\omega)} \qquad [4]$$

gekennzeichnet werden können. Die Unterschiede sind dabei um so deutlicher, je stärker die Kenngrößen von der Zeit abhängen, d. h. je höher die Modulstufe $E(0)/E(\infty)$ gewählt wird.

Ein Teil der Aussagen der Beziehung [4] ist bereits in den Gleichungen [1], [3a] und [3b] enthalten. Zusätzlich ergeben sich für den Zusammenhang zwischen statischen und dynamischen Kennwerten die Bedingungen $J(t) \approx |J^*(1/\omega)|$ und $E(t) < E'(1/\omega)$, von denen die erstere schon von *Koppelmann* angegeben und kürzlich experimentell bestätigt wurde (5) (6), während eine Bestätigung der zweiten noch aussteht [vgl. die Untersuchungen von *Sommer* (7)]. Für die beiden in der vorliegenden Arbeit betrachteten statischen Kennwerte folgt schließlich aus der Beziehung [4] die Ungleichung $E(t) < 1/J(t)$.

Zur näherungsweise quantitativen Prüfung des Zusammenhanges von $E(t)$ und $J(t)$ ist es erforderlich, diese Ungleichung etwas schärfer zu fassen. Hierfür werden die beiden folgenden Ansätze gemacht:

$$E(t) \approx \frac{1}{J(t)\,(1+d^2(1/\omega))^{3/4}} \text{ mit } t = 1/\omega\,, \qquad [5]$$

$$E(t) \approx \frac{1}{J(\alpha \cdot t)} \text{ mit } \alpha = \frac{E(0) \cdot \log\left(1+\sqrt{E(\infty)/E(0)}\right)}{E(\infty) \cdot \log\left(1+\sqrt{E(0)/E(\infty)}\right)}\,. \qquad [6]$$

Vergleichsweise ist die durch Gl. [5] eingeführte Größe $1/[J(1+d^2)^{3/4}]$ in Abb. 1 zusätzlich eingetragen; die Gegenüberstellung der Kurven $E(t)$ und $1/J(\alpha \cdot t)$ nach Gl. [6] zeigt Abb. 2. Der Faktor α wurde durch die Bedingung $E(t_1) = 1/J(\alpha t_1) = \sqrt{E(0) \cdot E(\infty)}$ festgelegt, d. h. durch die Gleichsetzung der Zeitpunkte von E und $1/J$ für das geometrische Mittel von $E(0)$ und $E(\infty)$.

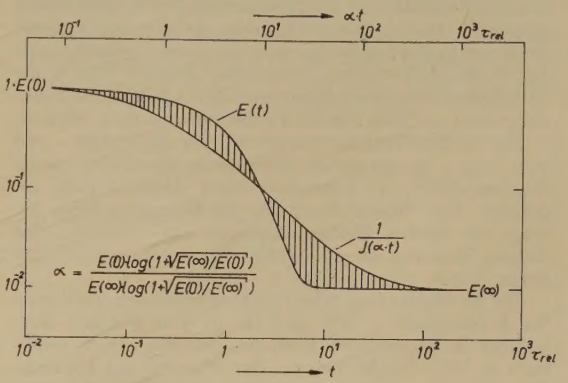


Abb. 2. Gegenüberstellung der Größen $E(t)$ und $1/J(\alpha \cdot t)$ nach Gl. [6] für das 3-Parameter-Modell der Abb. 1

Die Kurvendarstellungen in Abb. 1 und 2 zeigen, daß das tatsächliche Verhalten der betrachteten Kenngrößen im Fall des 3-Parameter-Modells durch die Ansätze [5] und [6] grob vereinfacht wird. Es sei jedoch vorweggenommen, daß beide Ansätze den Zusammenhang zwischen $E(t)$ und $J(t)$ bei realen Stoffen verhältnismäßig gut annähern (vgl. Abschnitt 5.2). Maßgebend hierfür dürfte das bei realen Stoffen beobachtete, durch die Annahme einer sehr großen Zahl einzelner Mechanismen charakterisierte, „verschmierte" Relaxationsverhalten sein, das im praktischen Fall zu einer Abflachung der in den Kurven der Abb. 1 und 2 hervortretenden schärferen Biegungen führt.

3. Experimentelles

3.1 *Meßverfahren*

Beim Relaxationsversuch wird die vertikal angeordnete, an beiden Enden in Halterungen geklemmte, stabförmige Probe unter Zwischenschaltung eines Federelementes zur Zeit $t = 0$ einer Deformation ε_0 unterworfen, die anschließend konstant gehalten wird. Mit Hilfe des Federelementes, das mit einem elektromechanischen Wandler versehen ist, wird die in der Probe herrschende Dehnspannung $\sigma(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen [vgl. die Beschreibung des benutzten Relaxometers in (7) (8)]. Mit den Meßgrößen $\sigma(t)$ und ε_0 folgt für genügend kleine Deformationen der zeitabhängige Elastizitätsmodul $E(t)$ aus dem *Hooke*schen Gesetz: $E(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$.

Beim Retardationsversuch ist die vertikal angeordnete, stabförmige Probe am oberen Ende fest eingeklemmt. Am unteren Ende wird sie zur Zeit $t = 0$ mit einem Gewicht belastet; für genügend kleine Deformationen entspricht diese Belastung einer zeitlich konstanten Zugspannung σ_0. Die relative Längenänderung der Probe $\varepsilon(t)$ wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Mit den Meßgrößen $\varepsilon(t)$ und σ_0 folgt für genügend kleine Deformationen die zeitabhängige Dehn-Nachgiebigkeit $J(t)$ aus dem *Hooke*schen Gesetz $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$.

Zur Messung der Deformation wird ein Transformator-System benutzt, dessen feststehende Primärspule mit einer konstanten hochfrequenten Wechselspannung gespeist wird. Die Sekundärspule, die mit dem unteren Ende der Probe fest verbunden ist, taucht je nach Größe der Probendeformation mehr oder weniger tief in die Primärspule ein; die dementsprechend induzierte Spannung wird als Maß für die Probendeformation benutzt.

Bei beiden Verfahren wird die der Meßgröße – $\sigma(t)$ bzw. $\varepsilon(t)$ – proportionale elektrische Spannung einem Pegelschreiber zur kontinuierlichen Aufzeichnung zugeführt. Die Einstelldauer für die Beanspruchung beträgt bei beiden Meßanordnungen etwa 0,05 s; eine sichere Messung ist daher erst bei entsprechend größeren Zeiten (etwa $t \geq 0{,}5$ s) möglich.

Die Meßfehler liegen bei den beschriebenen Verfahren für E innerhalb $\pm$ 5% und für J, von wenigen Ausnahmen in ungünstigen Meßbereichen abgesehen, innerhalb $\pm$ 10% der Meßwerte. Zur Messung bei verschiedenen Temperaturen befinden sich die Proben bei beiden Apparaturen in Thermostaten mit Luftumwälzung. Die im Abschnitt 4 angegebenen Temperaturwerte sind über mehrere Einzelwerte gemittelt; die Abweichung der Einzelwerte von den Mittelwerten beträgt maximal $\pm$ 0,2 grd.

3.2 Meßproben

Für die Messungen stand eine etwa 0,6 mm dicke Platte aus weichgemachtem Polyvinylchlorid (90 Gew.-% PVC + 10 Gew.-% Palatinol AH) zur Verfügung, aus der für beide Apparaturen die gleichen stabförmigen Proben mit Breiten von etwa 3 und 8 mm und mit Längen zwischen 100 und 250 mm geschnitten wurden.

Zur Beseitigung innerer Spannungen wurden die Proben auf Grund einiger Vorversuche etwa eine Stunde bei ca. 105°C gelagert und danach langsam (über ca. 5 Stunden) auf Zimmertemperatur abgekühlt. Für jede Messung wurde eine so vorbehandelte, frische Probe verwendet. Die Materialdichte der konditionierten Proben betrug 1,26 $\pm$ 0,03 g/cm³.

4. Meßergebnisse

Die für das untersuchte Material gemessenen Zeitkurven des Elastizitätsmoduls $E(t)$ und der zugehörigen Nachgiebigkeit $J(t)$ sind in Abb. 3 und 4 in Form von Kurvenscharen mit der Meßtemperatur als Parameter dargestellt. Hierfür wurden zur Kontrolle der Gültigkeit des *Hooke*schen Gesetzes bei jeder Temperatur stets mehrere Proben bei verschieden großen Beanspruchungen untersucht. Die Abweichungen der für genügend kleine Beanspruchungen gemessenen und in Abb. 3 und 4 eingetragenen Einzelwerte von den dargestellten mittleren Kurven liegen innerhalb der im Abschnitt 3.1 angegebenen Meßfehlergrenzen; bei Kurven, für die nur eine Punktreihe eingetragen ist (vgl. Abb. 3 und einen Teil der Kurven in Abb. 4), sind die Punkte durch mehrere Messungen gesichert.

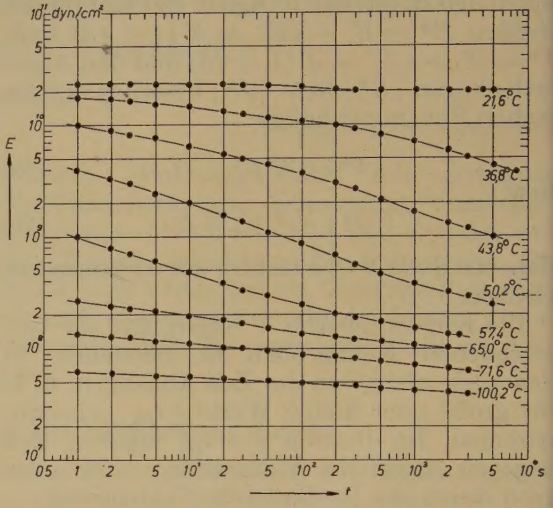


Abb. 3. Gemessene Zeitkurven des Elastizitätsmoduls $E(t)$ eines weichgemachten Polyvinylchlorids (90 Gew.-% PVC + 10 Gew.-% Palatinol AH) bei verschiedenen Temperaturen

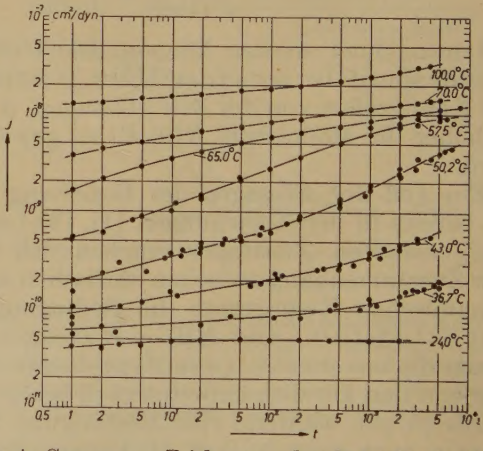


Abb. 4. Gemessene Zeitkurven der Dehn-Nachgiebigkeit $J(t)$ eines weichgemachten Polyvinylchlorids (90 Gew.-% PVC + 10 Gew.-% Palatinol AH) bei verschiedenen Temperaturen

Der Verlauf der Meßkurven wird durch das Vorliegen eines Hauptrelaxationsgebietes beherrscht, das mit den Bewegungen von Molekülkettensegmenten des Polyvinylchlorids zusammenhängt. Zusätzlich macht sich bei den für Raumtemperatur gemessenen Kurven von E und J ein schwaches Nebenrelaxationsgebiet bemerkbar (Kurven für 21,6 bzw. 24,0°C), das für die weiteren Betrachtungen jedoch außer acht gelassen werden kann [zur molelularen Deutung vgl. z. B. (9)].

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1 Gegenüberstellung von E und 1/J

In Abb. 5 sind vergleichsweise die Temperaturkurven der Meßwerte E und $1/J$ für die Zeit $t = 100$ s dargestellt; die eingetragenen Punkte wurden durch Zeitschnitte in Abb. 3 und 4 gewonnen. Diese Darstellung zeigt, daß die sich aus der Theorie für den Hauptrelaxationsbereich ergebende Forderung $E < 1/J$ erfüllt ist. Der Unterschied zwischen den beiden Kurven entspricht einer maximalen Temperaturverschiebung von etwa 2,5° C, die weit außerhalb der Temperatur-Meßfehlergrenzen liegt (vgl. Abschn. 3.1).

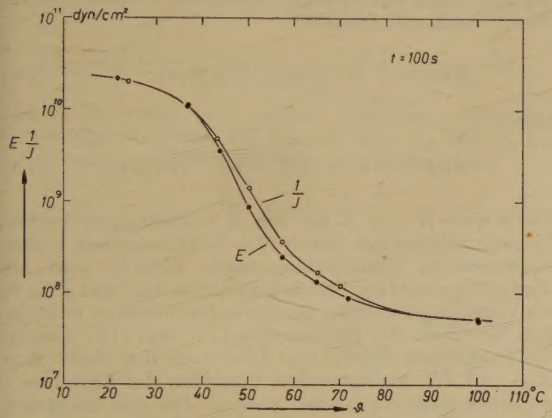


Abb. 5. Temperaturkurven von E und $1/J$ für $t = 100$ s; eingetragene Punkte gewonnen durch Zeitschnitte in Abb. 3 und 4

Zur Kontrolle der im Abschnitt 2 eingeführten Beziehungen [5] und [6] ist jedoch die Gegenüberstellung der bei gleicher Temperatur gemessenen Zeitkurven von E und $1/J$ erforderlich. Da hierfür ein Überblick über das Verhalten von E und $1/J$ in einem großen Zeitbereich wünschenswert ist, wurde auf die Kurvenscharen der Abb. 3 und 4 das von *Ferry* vorgeschlagene Reduktionsverfahren angewendet [vgl. z. B. (10)]; die auf die Temperatur 50,2°C reduzierten (mittleren) Kurven $E_R(t_R)$ und $1/J_R(t_R)$ zeigt Abb. 6. Durch die Wahl dieser Reduktionstemperatur ist gewährleistet, daß die Reduktionskurven in Abb. 6 im Zeitbereich $1 \cdots 10^4$ s, der für den Vergleich von E und $1/J$ entscheidend ist, mit den Meßkurven der Abb. 3 und 4 identisch sind. Da es sich bei dem untersuchten Material um einen praktisch „thermorheologisch einfachen" Stoff handelt[3]), war die Reduktion jedoch auch bei den übrigen Meßkurven im allgemeinen innerhalb der Meßfehlergrenzen (vgl. Abschnitt 3.1) möglich. Der besseren Übersicht wegen wurde auf eine Wiedergabe der einzelnen Meßpunkte in Abb. 6 verzichtet; statt dessen wurden zur Festlegung der reduzierten Kurven nur die mittleren Werte in Abständen von je einer Dekade der Zeit durch Punkte gekennzeichnet.

Einen Vergleich der für die Reduktion der einzelnen Meßkurven benutzten Verschiebungsfaktoren t/t_R gibt als Funktion der Temperatur Abb. 7. Die aus den Kurven-

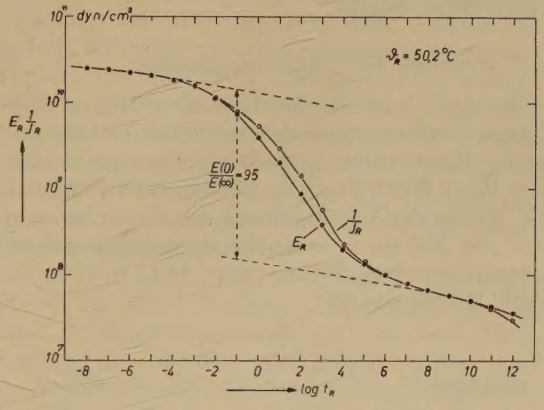


Abb. 6. Auf die Temperatur $\vartheta_R = 50{,}2°$ C reduzierte Kurven von E_R und $1/J_R$ für weichgemachtes Polyvinylchlorid (90 Gew.-% PVC + 10 Gew.-% Palatinol AH) in Abhängigkeit von t_R in Sekunden

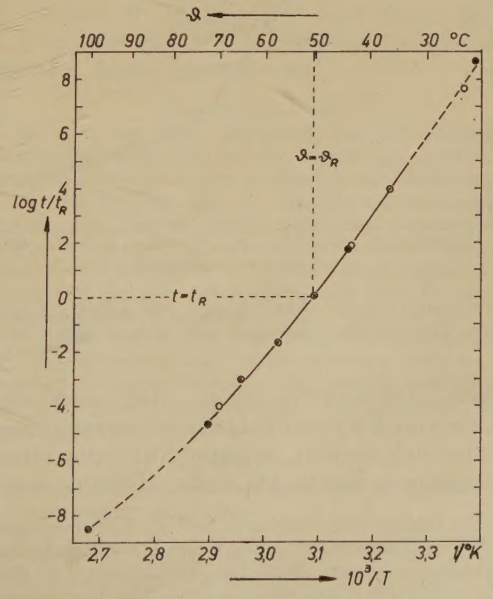


Abb. 7. Reduktionsfaktor t/t_R für die reduzierten Kurven der Abb. 6 in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur $1/T$; gewonnen aus E-Kurven (●), aus J-Kurven (○) oder aus beiden (⊙)

[3]) Bei einem „thermorheologisch einfachen" Stoff ändert sich mit der Temperatur nur die Zeitlage der Modulkurve, während die Form erhalten bleibt [vgl. z. B. (2)].

scharen der Abb. 3 und 4 unabhängig voneinander ermittelten Werte liegen erwartungsgemäß auf einer gemeinsamen Kurve; das bedeutet, daß die relaxierenden Mechanismen bei den beiden Versuchsarten – Relaxation und Retardation – identisch sind[4]).

Wie die Kurven der Abb. 5 zeigen die der Abb. 6, daß im Hauptrelaxationsgebiet die Ungleichung $E < 1/J$ gilt. In Bereichen mit geringer Zeitabhängigkeit ist dagegen die einfache Beziehung $E \cdot J = 1$ erfüllt. Bei sehr großen Zeiten deutet der Abfall der Kurven auf das beginnende plastische Fließen des Materials hin, das sich beim Retardationsversuch stärker als beim Relaxationsversuch bemerkbar macht.

5.2 *Prüfung der Näherungsansätze*

In Abb. 6 ist die Modulstufe durch geradlinige Verlängerung der schwach zeitabhängigen Kurventeile angedeutet; es ergibt sich der Wert $E(0)/E(\infty) = 95$. Hiermit folgt aus Gl. [6] für die Verschiebung der Zeitachse von $1/J$ der Faktor $\alpha = 4$. Die dementsprechend umgerechneten Werte der Abb. 6 sind in Abb. 8 aufgetragen.

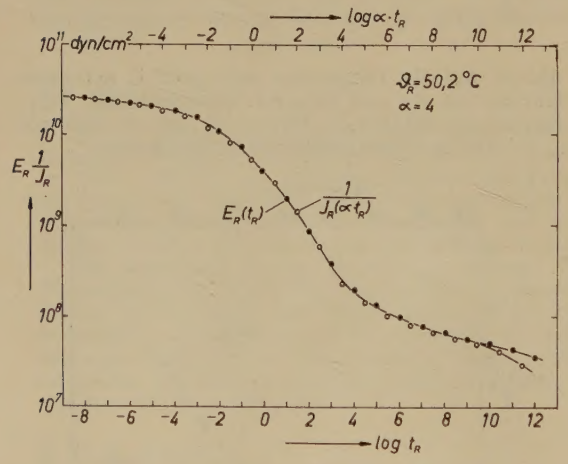


Abb. 8. Gemeinsame Auftragung von $E_R(t_R)$ und $1/J_R(\alpha \cdot t_R)$. Punkte gewonnen aus Abb. 6 mit $\alpha = 4$

Diese Darstellung zeigt, daß sich die Punkte von $E(t)$ und $1/J(\alpha t)$, wenn man vom Fließbereich absieht, in guter Näherung einer gemeinsamen Kurve anpassen. Hieraus ist zu folgern, daß in allen Fällen, in denen eine hinreichend genaue Bestimmung der Modulstufe $E(0)/E(\infty)$ möglich ist, d. h. im allgemeinen bei näherungsweise „thermorheologisch einfachen" Stoffen, eine schnelle Umrechnung der Größen $E(t)$ und $1/J(t)$ an Hand von Gl. [6] zulässig ist.

Für die Anwendbarkeit von Gl. [5] kann die Bedingung der „thermorheologischen Einfachheit" des Stoffes fallen gelassen werden. Zur Prüfung dieses Ansatzes muß jedoch der Verlustfaktor d bestimmt werden, wozu ein etwas größerer Rechenaufwand erforderlich ist.

Die phänomenologische Theorie der Viskoelastizität beschreibt das zeitabhängige elastische Verhalten realer Stoffe durch die Ansätze[5]):

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \tau)\, e^{-t/\tau}\, d(\ln \tau) \qquad [7a]$$

bzw.

$$J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \tau)\, (1 - e^{-t/\tau})\, d(\ln \tau)\,. \qquad [7b]$$

Darin sind H und L die von $\ln \tau$ abhängigen Verteilungsfunktionen der durch ihre Zeitkonstanten τ charakterisierten Einzelmechanismen; $H(\ln \tau)$ wird als Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten und $L(\ln \tau)$ als Verteilungsfunktion der Retardationszeiten bezeichnet. Mit Hilfe der Beziehungen [7a] und [7b] können die Funktionen $H(\ln \tau)$ und $L(\ln \tau)$ aus den Meßwerten $E(t)$ und $J(t)$ in begrenzten Bereichen der Variablen t näherungsweise berechnet werden. Die hier benutzten Näherungsbeziehungen lauten [vgl. *Ferry* u. *Williams* (12)]:

$$H(\ln \tau)\,\big|_{\tau = t} = -\,M \cdot E\, \frac{d(\log E)}{d(\log t)} \qquad [8a]$$

bzw.

$$L(\ln \tau)\,\big|_{\tau = t} = +\,M \cdot J\, \frac{d(\log J)}{d(\log t)}\,. \qquad [8b]$$

Der Faktor M, der bei „verschmierten" Relaxationsprozessen im allgemeinen nur wenig von 1 abweicht, berücksichtigt in zweiter Näherung die Differentialquotienten der in erster Näherung bestimmten Verteilungsfunktionen nach der Zeit[6]).

Aus den Verteilungsfunktionen wiederum läßt sich näherungsweise der Verlustfaktor d an Hand der Beziehungen

$$d(\tau) = \frac{\pi}{2}\, \frac{H(\ln \tau)}{E'(\tau)} \qquad [9a]$$

bzw.

$$d(\tau) = \frac{\pi}{2}\, \frac{L(\ln \tau)}{J'(\tau)}\,, \qquad [9b]$$

mit $\tau = t = 1/\omega$, bestimmen [vgl. z. B. (2)].

In Abb. 9 sind die aus den Kurven der Abb. 6 unter Benutzung der Gleichungen [8a] und [8b] in erster und zweiter Näherung ermittelten Verteilungsfunktionen H_1 und L_1 bzw. H_2 und L_2 in Abhängigkeit von der

[4]) Die Strichelung der Kurve in Abb. 7 bei niedrigen und hohen Temperaturen trägt der Unsicherheit der Reduktion in diesen Bereichen Rechnung. Für den mittleren Bereich wurde eine mit steigender Temperatur von etwa 120 auf 100 kcal/Mol abnehmende „scheinbare" Aktivierungsenergie bestimmt; diese Werte liegen in der für Hauptketten-Relaxationen amorpher Stoffe üblichen Größenordnung [vgl. z. B. (11)].

[5]) Vgl. z. B. (2); in Gl. [7b] wurde die Komponente, die das Fließverhalten berücksichtigt, der Einfachheit halber weggelassen.

[6]) Die Größe M ist für verschiedene Werte $d(\log H)/d(\log \tau)$ bzw. $d(\log L)/d(\log \tau)$ in (13) tabuliert.

Zeitkonstanten τ_R dargestellt. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Funktionen verschiedener Näherung nur wenig voneinander. Der Verlauf der Kurven H und L in Abb. 9 ist charakteristisch für das Verhalten

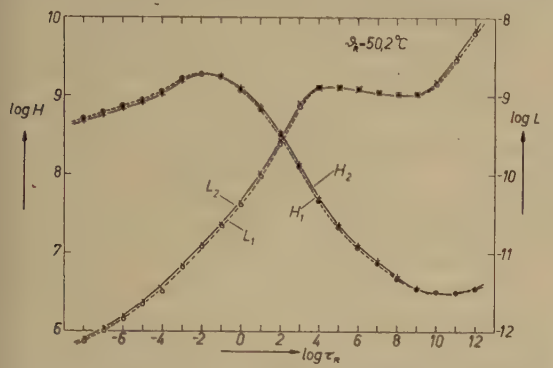


Abb. 9. In erster und zweiter Näherung ermittelte Verteilungsfunktionen H_1 und L_1 bzw. H_2 und L_2 in dyn/cm² in Abhängigkeit von τ_R in Sekunden

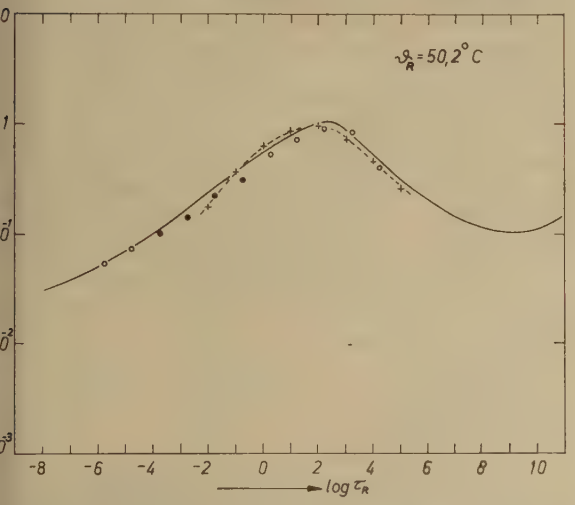


Abb. 10. Verlustfaktor d von weichgemachtem Polyvinylchlorid (90 Gew.-% PVC + 10 Gew.-% Palatinol AH) in Abhängigkeit von τ_R für die Temperatur ϑ_R = 50,2°C; ausgezogene Kurve ermittelt aus den Verteilungsfunktionen der Abb. 9, gestrichelte Kurve festgelegt durch Werte, die aus den Kurven der Abb. 6 an Hand von Gl. [5] berechnet wurden (+). Zum Vergleich aus (14) entnommene (●) bzw. aus diesen durch Reduktion gewonnene Meßwerte (○)

dieser Funktionen im Hauptrelaxationsbereich hochpolymerer Stoffe [vgl. z. B. (11)]. Der Fließbereich deutet sich in den Funktionen bei größeren Zeiten τ_R durch einen neuen Anstieg an.

Aus den Verteilungsfunktionen H_2 und L_2 wurde der Verlustfaktor d mit Hilfe der Beziehungen [9a] und [9b] ermittelt. Dabei wurde näherungsweise E' durch E und, unter Benutzung der Beziehungen [3b] und [4], J' durch $J/\sqrt{1+d^2}$ ersetzt. Die sich hierbei ergebende Kurve $d(\tau_R)$ ist in Abb. 10 dargestellt. Zur Prüfung von Gl. [5] sind die nach dieser Beziehung aus den Kurven der Abb. 6 berechneten Werte d gleichfalls in Abb. 10 aufgetragen; sie sind ergänzt durch gemessene Werte, die von *Koppelmann* (14) angegeben wurden (vgl. hierzu die Erklärung in der Bildunterschrift).

Die Darstellung in Abb. 10 zeigt, daß die auf verschiedene Weise gewonnenen Werte des Verlustfaktors d verhältnismäßig gut übereinstimmen. Insbesondere folgt hieraus, daß auch durch Gl. [5] eine für reale Stoffe ausreichende Näherung des Zusammenhangs von $E(t)$ und $J(t)$ gegeben wird. Dieses Ergebnis ist nicht nur eine weitere Bestätigung für die im Abschnitt 2 eingeführten vereinfachten Formeln zur Umrechnung der Größen $E(t)$ und $J(t)$, sondern auch dafür, daß die phänomenologische Theorie der Viskoelastizität, auf deren Grundlage die Näherungsformeln beruhen, den Zusammenhang dieser Größen richtig beschreibt.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit ist Herrn Dr. *J.-H. Kallweit* (TH Braunschweig, Inst. f. Experimentalphysik) für die Überlassung der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, hergestellten Materialprobe zu Dank verpflichtet. Zu danken hat er ferner Herrn Dipl.-Ing. *W. Sommer* für seine Mitarbeit beim Aufbau der Retardationsapparatur, sowie den Herren *H. Sauer*, *H.-H. Schmidt* und cand. phys. *K. Vogel* für ihre Mitwirkung bei den Messungen und deren Auswertung.

Zusammenfassung

Es wird der Zusammenhang des zeitabhängigen Elastizitätsmoduls $E(t)$ und der zugehörigen zeitabhängigen Nachgiebigkeit $J(t)$ hochpolymerer Stoffe untersucht. Zur Prüfung der von der phänomenologischen Theorie der Viskoelastizität gegebenen Gesetzmäßigkeiten werden an Hand eines einfachen Feder-Dämpfer-Modells zwei angenäherte Umrechnungsformeln angegeben. Am Beispiel eines weichgemachten Polyvinylchlorids, dessen Kenngrößen $E(t)$ und $J(t)$ mit dem Relaxationsversuch und dem Retardationsversuch bei Dehnbeanspruchung im Temperaturbereich von ca. 20 bis 100°C gemessen wurden, wird gezeigt, daß die angegebenen Näherungsbeziehungen das Verhalten realer Stoffe hinreichend genau beschreiben.

Schrifttum

1) *Groß, B.*, Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity (Paris 1953).

2) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 4, Kap. 1, (bearbeitet von *A. J. Staverman* und *F. Schwarzl*) (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956); vgl. auch *F. Schwarzl*, Kolloid-Z. **148**, 47–57 (1956).

3) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **157**, 133–143 (1958).

4) *Sips*, R., J. Polymer Sci. **5**, 69–89 (1950).

5) *Koppelmann, J.*, Rheol. Acta **1**, 20–28 (1958).

6) *Koppelmann, J.*, Kolloid-Z. **164**, 31–34 (1959).

7) *Sommer, W.*, Elastisches Verhalten von Polyvinylchlorid bei statischer und dynamischer Beanspruchung. Dissertation TH Braunschweig (1959); Kolloid-Z. (im Druck).
8) *Becker, G. W.*, Über das elastische Verhalten von Polytetrafluoräthylen, Kolloid-Z. (im Druck).
9) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **127**, 65–78 (1952).
10) *Ferry, J. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746–3752 (1950).
11) *Becker, G. W.*, Kolloid-Z. **140**, 1–32 (1955).
12) *Ferry, J. D.* und *M. L. Williams*, J. Colloid Sci. **7**, 347–353 (1952).
13) *Williams, M. L.* und *J. D. Ferry*, J. Polymer Sci. **11**, 169–175 (1953).
14) *Koppelmann, J.*, Kolloid-Z. **144**, 12–41 (1955).

Aus dem Ammoniak-Labor der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Rhein)

Das viskoelastische Fließverhalten in dimensionsanalytischer Behandlung

1. Mitteilung

Von Karl Wisseroth

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Makromolekulare Stoffe im Schmelzzustand zeigen ganz allgemein zwei bemerkenswerte Phänomene:

1. bei relativ langsamen deformativen Beanspruchungen benimmt sich ein solcher Stoff wie eine „reine" Flüssigkeit;

2. eine rasche deformative Beanspruchung offenbart dagegen ein analoges Verhalten, wie es beispielsweise an einem hochelastischen Gummibändchen zu beobachten ist, indem eine z. B. unter Zug gesetzte Probe sofort nach Aufhebung des Zuges – elastisch – in ihre ursprüngliche Ruhelage zurückfedert. Konsequenterweise hat sich für diese Stoffe, die sowohl die Eigenschaft des reinen Fließens wie die der Hochelastizität zeigen können, die Bezeichnung „viskoelastische" Stoffe eingeführt. Im allgemeinsten Fall einer deformativen Veränderung eines viskoelastischen Stoffes ist demnach wohl mit einer komplexen Mit- bzw. Zusammenwirkung beider Formveränderungsmöglichkeiten zu rechnen. In zahlreichen theoretischen Fließbeziehungen wird, gegründet auf definierte Modellvorstellungen der fließenden Substanz, dieser Wirkungsweise Rechnung getragen. Selbstverständlich können und sind auch immer wieder theoretische Fließbeziehungen zur Auswertung in der rheologischen Praxis herangezogen worden. Nicht immer jedoch führen die teilweise komplizierten rechnerischen Reduktionen, mit Rücksicht auf unzureichende Modellvorstellungen, zu einer befriedigenden Beantwortung der Frage: Wie können aus den Messungen bezüglich der apparativen Gegebenheiten invariante und mithin stoffspezifische Größen gewonnen werden?

Unter Hinweis auf den in jüngster Zeit in allen Disziplinen der angewandten Naturwissenschaften in immer breiterem Maße erfolgenden Einsatz ähnlichkeitsmechanischer Betrachtungsweise wird in vorliegender Mitteilung die dimensionsanalytische Behandlung rheologischer Probleme zur Diskussion gestellt.

Die Methode sei zunächst an *Newton*schen Flüssigkeiten erläutert, deren Fließerscheinungen unter Verwendung einer Durchflußkapillare zu studieren seien. Die Flüssigkeit ströme mit der Volumengeschwindigkeit v unter Wirkung der Druckdifferenz Δp durch eine Kapillare vom Radius r und der Länge l. In welchem Verhältnis zueinander stehen die Viskositäten beim Vergleich zweier Flüssigkeiten?

Der Komplex der Versuchsparameter einschließlich ihrer physikalischen Dimensionen lautet wir folgt:

Viskosität	η [cm^{-1} · g · sec^{-1}]
Druckdifferenz	Δp [cm^{-1} · g · sec^{-2}]
Kapillarlänge	l [cm]
Kapillarradius	r [cm]
Volumengeschwindigkeit	v [cm^3 · sec^{-1}] .

Diese Größen lassen sich in übersichtlicher Weise zu einer dimensionslosen „Kennzahl" Z kombinieren.

$$\frac{\eta\,[\mathrm{cm^{-1}\cdot g\cdot sec^{-1}}]\cdot v\,[\mathrm{cm^3\cdot sec^{-1}}]\cdot l\,[\mathrm{cm}]}{\Delta p\,[\mathrm{cm^{-1}\cdot g\cdot sec^{-2}}]\cdot r^4\,[\mathrm{cm}]^4} = Z\,.$$

Die Kennzahl Z bildet dabei eine zwar unbestimmte Konstante, die jedoch als invariant gegenüber stofflichen und apparativen Änderungen zu betrachten ist.

$$\boxed{\frac{\eta\cdot v\cdot l}{\Delta p\cdot r^4} = Z = \text{const.}}\,. \qquad [1]$$

Diese Beziehung umfaßt im wesentlichen die Aussage des *Hagen-Poiseuille*schen Gesetzes, das durch Vergleich den Wert der Konstanten zu

$$Z = \frac{\pi}{8}$$

ergibt.

Beziehung [1] würde als Antwort auf die vorstehende Frage liefern

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{v_1}{v_2}.$$

Es sei jedoch hier darauf hingewiesen, daß die Dimensionsanalyse nicht immer zu eindeutigen Ergebnissen führt. Mit gleicher formaler Berechtigung hätte anstelle von [1] auch gesetzt werden können

$$\frac{\eta \cdot v \cdot r}{\Delta p \cdot l^4} = Z' = \text{const.} \qquad [2]$$

Eine rohe Plausibilitätsbetrachtung läßt letztere Beziehung jedoch sofort als physikalisch unbrauchbar erkennen. Sollte doch danach das zeitlich durchfließende Volumen v mit *ab*nehmendem Kapillarradius r und *wachsender* Kapillarlänge l *zu*nehmen!

In völlig analoger Weise läßt sich nun das Fließverhalten viskoelastischer Systeme beim Durchströmen einer Kapillare behandeln. In diesem Falle lautet der Komplex der Versuchsparameter:

Viskosität	η [cm^{-1} · g · sec^{-1}]
Elastizitätskoeffizient	ε [cm · g^{-1} · sec^2]
Druckdifferenz	Δp [cm^{-1} · g · sec^{-2}]
Kapillarlänge	l [cm]
Kapillarradius	r [cm]
Volumengeschwindigkeit	v [cm^3 · sec^{-1}].

Es läßt sich ebenfalls wieder eine dimensionslose Kennzahl bilden

$$\frac{\eta\,[\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}] \cdot v\,[\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}] \cdot l\,[\text{cm}]}{\Delta p^2\,[\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}]^2 \cdot \varepsilon\,[\text{cm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^2] \cdot r^4\,[\text{cm}]^4} = Z$$

$$\frac{\eta \cdot v \cdot l}{\Delta p^2 \cdot \varepsilon \cdot r^4} = Z = \text{const.} \qquad [3]$$

bzw.

$$v = Z \cdot \frac{\varepsilon}{\eta} \cdot \Delta p^2 \cdot \frac{r^4}{l}.$$

Bemerkenswerterweise findet man bezüglich der apparativen Parameter r und l die gleiche Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit v wie beim Fluß *Newton*scher Flüssigkeiten. Dagegen wächst hier abweichend vom linearen Zusammenhang beim *Newton*schen Fluß die Geschwindigkeit mit dem Quadrat der treibenden Druckdifferenz.

Anstelle von [3] läßt sich schließlich eine allgemeinere Fassung gewinnen, wobei von dem nützlichen Prinzip Gebrauch gemacht wird, jeweils möglichst nur eine Minimalanzahl von Versuchsparametern zu „Unterkennzahlen" zu kombinieren. Der Nutzen dieses letzteren Prinzips ist ohne weiteres einleuchtend, indem auf diese Weise praktisch sehr flexible und anpassungsfähige Ansätze gewonnen werden können, wie durch nachstehendes Vorgehen erhellt wird.

$$\frac{\eta\,[\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}] \cdot v\,[\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}]}{\Delta p\,[\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}] \cdot r^3\,[\text{cm}]^3} = U_1$$

$$\Delta p\,[\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}] \cdot \varepsilon\,[\text{cm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^2] = U_2$$

$$\frac{l\,[\text{cm}]}{r\,[\text{cm}]} = U_3.$$

Als sehr allgemeine viskoelastische Fließbeziehung hätte somit der Ausdruck zu gelten

$$f(U_1, U_2, U_3) = 0. \qquad [4]$$

Oder in der üblichen ähnlichkeitsmechanischen Näherungsbeschreibung

$$\frac{\eta \cdot v}{\Delta p \cdot r^3} \cdot (\Delta p \cdot \varepsilon)^a \cdot \left(\frac{l}{r}\right)^b = Z$$

bzw.

$$v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{-a}}{\eta} \cdot \Delta p^{1-a} \cdot \left(\frac{l}{r}\right)^{-b} \cdot r^3,$$

was mit $1 - a = n$ schließlich zu folgender Fließgleichung führt

$$\boxed{v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \Delta p^n \cdot \left(\frac{r}{l}\right)^b \cdot r^3}. \qquad [5]$$

Ganz allgemein sollten Z, n und b als gut konstante Größen erwartet werden.

Wir kennzeichnen sinngemäß

$$\frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} = \text{Stoffkomplex},$$

$$\left(\frac{r}{l}\right)^b \cdot r^3 = \text{Apparaturkomplex}.$$

Beim Vergleich zweier verschiedener Stoffe im gleichen Apparat sollte somit ein unmittelbarer Vergleich der stofflichen Eigenschaften resultieren, womit bereits unserer eingangs gestellten Frage in gewissem Umfange Genüge geleistet wird!

Darüber hinaus vermittelt [5] einen überraschend tiefgehenden Einblick in das Wesen des viskoelastischen Fließens überhaupt. Diese Beziehung läßt geradezu die Ursache für das nicht-*Newton*sche Verhalten einer Schmelzflüssigkeit erkennen. Sobald nämlich die Fließgeschwindigkeit v proportional (d. h. $n = 1$) der Druckdifferenz Δp beobachtet wird, verschwindet aus algebraischen Gründen die Abhängigkeit von ε, d. h. daß unter diesen Umständen elastische Deformationsmöglichkeiten nicht mit einbezogen werden. Zeigt sodann eine experimentell ermittelte Fließkurve einer viskoelastischen Substanz neben dem üblicherweise zu erwartenden nicht-*Newton*schen Fließbereich auch einen ausgeprägten *Newton*schen Bereich, so eröffnet [5] einen bequemen Weg zur unmittelbaren Bestimmung des Elastizitäts-

koeffizienten ε bzw. des Elastizitätsmoduls

$$E = \frac{1}{\varepsilon}.$$

Mit Rücksicht auf die statistisch-thermodynamische Deutung von E in der Theorie der Gummielastizität, wie sie z. B. insbesondere von *W. Kuhn* (1) dargestellt wurde, läßt sich in der Tat ein *Newton*scher Fließbereich für viskoelastische Stoffe erwarten.

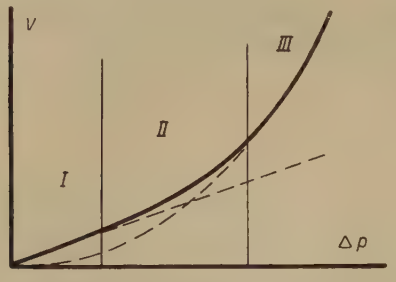


Abb. 1. Schematische Fließkurve mit den drei Fließbereichen:

I *Newton*scher Bereich ($n_{\mathrm{I}} = 1$)
II Übergangsbereich ($1 < n_{\mathrm{II}} < n_{\mathrm{III}} = \mathrm{const.}$)
III parabolischer Bereich ($n_{\mathrm{III}} = \mathrm{const.} > 1$)

Demzufolge sollten im Bereich relativ geringer Fließgeschwindigkeiten und mithin auch kleiner Schergeschwindigkeiten keine merklichen Verzerrungen der statistisch geknäuelten Makromoleküle erwartet werden, was in der Terminologie der Theorie der Gummielastizität die Nichtbeanspruchung elastischer Deformationsmöglichkeiten bedeutet. Die mit solch geringer Geschwindigkeit sich bewegenden – fließenden – Teilchen offenbaren vielmehr einen thermodynamisch-statistischen Zustand, als wären sie praktisch noch im Ruhezustand. Nach diesen Überlegungen sollte die „Fließkurve“[1]) viskoelastischer Systeme den in Abb. 1 schematisch dargestellten Verlauf erwarten lassen. Demnach sollten grundsätzlich drei charakteristische Fließbereiche existieren:

III. parabolischer Bereich gemäß [5];

I. *Newton*scher Bereich ($n = 1$)

$$v_{\mathrm{I}} = Z \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \Delta p_{\mathrm{I}} \cdot \left(\frac{r}{l}\right)^b \cdot r^3 \qquad [6]$$

II. „Übergangsbereich“
($1 < n_{\mathrm{II}} < n_{\mathrm{III}} = \mathrm{const.}$).

[1]) Aus Gründen der bequemen Kennzeichnung nennen wir den Zusammenhang $v\ (\Delta p)$ „Fließkurve“. Wir möchten jedoch nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß in einer strengeren Nomenklatur eigentlich unter der Bezeichnung „Fließkurve“ der funktionelle Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung verstanden wird.

Für gegebenen Apparat folgt nun aus [5] und [6] sofort

$$\varepsilon = \sqrt[n-1]{\frac{v_{\mathrm{III}}}{v_{\mathrm{I}}} \cdot \frac{\Delta p_{\mathrm{I}}}{\Delta p_{\mathrm{III}}^n}}. \qquad [7]$$

Da nach *W. Kuhn* gilt

$$E = 7 \cdot RT \cdot \frac{\varrho}{M}, \qquad [8]$$

besteht also die Möglichkeit zur unmittelbaren Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe aus rheologischen Messungen. Angesichts der von *Kuhn* für die Ableitung von [8] gemachten vereinfachenden Voraussetzungen ist für eine Absolutbestimmung des Molekulargewichtes auf diesem Wege nicht mehr als die größenordnungsmäßige Ermittlung des Molekulargewichtes zu erwarten. Wesentlich bessere Resultate sind dagegen bei der Verwendung zu Relativbestimmungen zu erwarten.

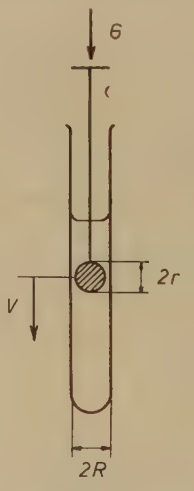


Abb. 2. Schema des Konsistometers

Der hier bisher lediglich für die Kapillarströmung entwickelte Gedankengang läßt sich nun in sinngemäßer Weise auf beliebige Viskosimetertypen übertragen. So folgt für den Fluß durch eine Lochblende vom Öffnungsradius r, wie sie beispielsweise in den bekannten *Grader*-Geräten vorliegt,

$$v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \Delta p^n \cdot r^3. \qquad [9]$$

Verglichen mit [5] ist hier lediglich formal das Glied $\left(\frac{r}{l}\right)^b$ entfallen. Allerdings dürfen die Größen Z und n in den Ausdrücken [5] und [9] nicht ohne weiteres von vornherein als numerisch gleich betrachtet werden.

Für Geräte vom Typ des *Höppler*-Konsistometers, bei denen in ein mit Schmelze erfülltes Rohr unter Belastung ein Druckkörper – z. B. eine Kugel mit sehr geringem ringspaltartigem Wandabstand – eingepreßt wird (Abb. 2), lautet der Komplex der Versuchsparameter:

Viskosiät	$\eta\ [\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}}]$
Elastizitätskoeffizient	$\varepsilon\ [\mathrm{cm \cdot g^{-1} \cdot sec^{2}}]$
Belastung	$G\ [\mathrm{cm \cdot g \cdot sec^{-2}}]$
Schmelzrohrradius	$R\ [\mathrm{cm}]$
Kugelradius	$r\ [\mathrm{cm}]$
Einsinkgeschwindigkeit	$v\ [\mathrm{cm \cdot sec^{-1}}]$.

Daraus lassen sich die Kennzahlen bilden

$$\frac{\eta\,[\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}}] \cdot \varepsilon\,[\mathrm{cm \cdot g^{-1} \cdot sec^{2}}] \cdot v\,[\mathrm{cm \cdot sec^{-1}}]}{R\,[\mathrm{cm}]} = U_1$$

$$\frac{G\,[\mathrm{cm \cdot g \cdot sec^{-2}}] \cdot \varepsilon\,[\mathrm{cm \cdot g^{-1} \cdot sec^{2}}]}{r^2\,[\mathrm{cm}]^2} = U_2 .$$

Für eine physikalisch sinnvolle Zuordnung der Größen R und r in den beiden Kennzahlen diente wiederum eine Plausibilitätsbetrachtung: v wächst mit R, nicht jedoch mit r!

$$\frac{\eta \cdot \varepsilon \cdot v}{R} \cdot \left(\frac{G \cdot \varepsilon}{r^2}\right)^a = Z$$

$$v = Z \cdot \frac{R}{\eta \cdot \varepsilon} \cdot \left(\frac{G \cdot \varepsilon}{r^2}\right)^{-a} \qquad -a = n .$$

Und schließlich

$$\boxed{v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot G^n \cdot \frac{R}{r^{2n}}} . \qquad [10]$$

Der Stoffkomplex zeigt wieder den gleichen analytischen Bau wie in [5] und [9], lediglich der Apparaturkomplex weist wie zu erwarten von Fall zu Fall merkliche Unterschiede auf. Interessanterweise offenbart er hier eine Abhängigkeit von n, was für den praktischen Gebrauch der Beziehung [10] wohl zu beachten ist. Das Verhalten in den Fließbereichen II und III (siehe Abb. 1) wird unmittelbar durch [10] dargestellt; dagegen lautet die Fließgleichung im *Newton*schen Bereich (I)

$$v_\mathrm{I} = Z \cdot \frac{1}{\eta} \cdot G_\mathrm{I} \cdot \frac{R}{r^2} . \qquad [11]$$

Für gegebenen Apparat folgt analog zu [7] aus [10] und [11]

$$\boxed{\varepsilon = \sqrt[n-1]{\frac{v_\mathrm{III}}{v_\mathrm{I}} \cdot \frac{G_\mathrm{I}}{G_\mathrm{III}^n} \cdot r^{2n-2}}} . \qquad [12]$$

Insbesondere für diesen Viskosimetertyp konnte die Brauchbarkeit der in vorliegender Mitteilung niedergelegten Gedanken in vollem Umfang nachgewiesen werden, womit wir uns in einer folgenden Mitteilung noch ausführlich beschäftigen.

Schließlich ist die dimensionsanalytische Behandlungsweise gleichermaßen anwendbar auf solche Viskosimetertypen, bei denen unmittelbar der Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung, also die eigentliche „Fließkurve", experimentell zugänglich ist. Ein typisches Gerät dieser Art ist das *Couette*-Viskosimeter, bei dem sich die zu prüfende Substanz in einem zylindrischen Ringspalt zwischen zwei gegeneinander bewegten Zylindern befindet.

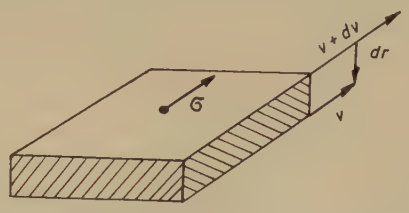


Abb. 3. Bewegungszustand einer durch planparallele Platten begrenzten Schicht unter Wirkung einer Schubspannung

Für zwei sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (v und $v + dv$) parallel zueinander bewegende Platten, wobei der Zwischenraum von der Dicke dr mit dem viskoelastischen Medium erfüllt ist (Abb. 3), lautet der Komplex der Versuchsparameter:

Viskosität	$\eta\ [\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}}]$
Elastizitätskoeffizient	$\varepsilon\ [\mathrm{cm \cdot g^{-1} \cdot sec^{2}}]$
Schubspannung	$\sigma\ [\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-2}}]$
Schergeschwindigkeit	$\frac{dv}{dr}\ [\mathrm{sec^{-1}}]$.

Daraus lassen sich folgende Kennzahlen bilden

$$\frac{\eta\,[\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}}] \cdot \frac{dv}{dr}\,[\mathrm{sec^{-1}}]}{\sigma\,[\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-2}}]} = U_1$$

$$\varepsilon\,[\mathrm{cm \cdot g^{-1} \cdot sec^{2}}] \cdot \sigma\,[\mathrm{cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-2}}] = U_2$$

$$\frac{\eta}{\sigma} \cdot \frac{dv}{dr} \cdot (\varepsilon \cdot \sigma)^m = Z$$

$$\frac{dv}{dr} = Z \cdot \frac{\varepsilon^{-m}}{\eta} \cdot \sigma^{1-m} \qquad 1 - m = n$$

$$\boxed{\frac{dv}{dr} = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \sigma^n} . \qquad [13]$$

Diese Beziehung stellt im Prinzip die *Ostwald-De Waele*sche Fließbeziehung dar

$$\frac{dv}{dr} = k_n \cdot \sigma^n .$$

Tabelle 1

Viskosimetertyp	Fließkurve	ε
Kapillare	$v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \Delta p^n \cdot \left(\frac{r}{l}\right)^b \cdot r^3$	$\sqrt[n-1]{\frac{v_{III}}{v_I} \cdot \frac{\Delta p_I}{\Delta p_{III}^n}}$
Lochblende	$v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \Delta p^n \cdot r^3$	$\sqrt[n-1]{\frac{v_{III}}{v_I} \cdot \frac{\Delta p_I}{\Delta p_{III}^n}}$
Höppler-Konsistometer	$v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot G^n \cdot \frac{R}{r^{2n}}$	$\sqrt[n-1]{\frac{v_{III}}{v_I} \cdot \frac{G_I}{G_{III}^n} \cdot r^{2n-2}}$
Couette-Apparat	$\frac{dv}{dr} = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \sigma^n$	$\sqrt[n-1]{\frac{\left(\frac{dv}{dr}\right)_{III}}{\left(\frac{dv}{dr}\right)_I} \cdot \frac{\sigma_I}{\sigma_{III}^n}}$

Sinngemäß zu obenstehender Entwicklung folgt

$$\varepsilon = \sqrt[n-1]{\frac{\left(\frac{dv}{dr}\right)_{III} \cdot \sigma_I}{\left(\frac{dv}{dr}\right)_I \cdot \sigma_{III}^n}} \quad . \qquad [14]$$

Für kleine Schubspannungen muß [13] in *Newtons* Fließgesetz

$$\frac{dv}{dr} = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma$$

übergehen.

Daraus folgt $Z = 1$; so daß verallgemeinert werden kann

$$\frac{dv}{dr} = \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot \sigma^n \quad . \qquad [15]$$

Die gewonnenen Ergebnisse sind noch einmal tabellarisch zusammengestellt worden.

Der Werksleitung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, A. G., Ludwigshafen (Rhein), insbesondere Herrn Direktor Dr. *Keller*, danke ich für die Publikationsgenehmigung.

Zusammenfassung

Die dimensionsanalytische Behandlung vermittelt einen anschaulichen Einblick in das Wesen des Fließverhaltens viskoelastischer Systeme, wobei als Ursache für das Übergehen des Fließzustandes aus dem *Newton*schen zum nicht-*Newton*schen Verhalten das Ansprechen elastischer Deformationsmöglichkeiten neben „reinen" Fließdeformationen deutlich gemacht wird. Die gewonnenen Beziehungen erlauben eine bequeme Ermittlung des Elastizitätsmoduls aus der experimentellen Erfassung der Schmelzfließkurve und geben damit eine Möglichkeit zur absoluten Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe. Die Behandlungsweise läßt sich grundsätzlich auf beliebige Viskosimetertypen ausdehnen.

Schrifttum

1) *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **76**, 258–71 (1934).

Aus dem Ammoniak-Labor der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Rhein)

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls viskoelastischer Systeme aus rheologischen Messungen

2. Mitteilung

Von Karl Wisseroth

Mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

In einer vorhergehenden Mitteilung (1) wurde gezeigt, daß sich mit Hilfe der Dimensionsanalyse einfache Fließkurvenbeziehungen gewinnen lassen, um in anschaulicher Weise das Fließverhalten viskoelastischer Systeme zu beschreiben. So ergab sich insbesondere für Viskosimeter vom Typ etwa des *Höppler*-Konsistometers (Abb. 1) fol-

gende Fließgleichung[1])

$$v = Z \cdot \frac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot G^n \cdot \frac{R}{r^{2n}} \qquad [1]$$

v [cm · sec^{-1}] = Einsinkgeschwindigkeit des Druckkörpers (Kugel),
ε [cm · g^{-1} · sec^2] = Elastizitätskoeffizient der zu prüfenden Schmelze,
η [cm^{-1} · g · sec^{-1}] = Viskosität der Schmelze,
G [cm · g · sec^{-2}] = Belastung des Druckkörpers,
R [cm] = Schmelzrohrradius,
r [cm] = Druckkörper-(Kugel)-Radius,
Z = eine dimensionslose unbestimmte Konstante.

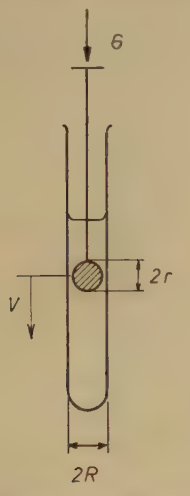


Abb. 1. Schema des Konsistometers

Für relativ hohe Belastungen, bzw. Sinkgeschwindigkeiten, stellt [1] einen rein parabolischen nicht-*Newton*schen Zusammenhang mit n = const. dar. Für kleine Belastungen und Fließgeschwindigkeiten dagegen zeigt ein viskoelastisches System *Newton*sches Fließverhalten, d. h. Proportionalität zwischen G und v. Diese Möglichkeit wird ebenfalls durch die Beziehung [1] erfaßt, die für $n = 1$ liefert

$$v = Z \cdot \frac{1}{\eta} \cdot G \cdot \frac{R}{r^2}. \qquad [2]$$

Im Zwischenbereich der „mittleren" Geschwindigkeiten schließlich variiert n gemäß (siehe Abb. 2)

$n_{\mathrm{I}} = 1$ < n_{II} < n_{III} = const.
kleine mittlere hohe Fließgeschwindigkeit.

[1]) Bereits früher wurde von *W. Scheele* (2) und Mitarb. gezeigt, daß sich das Fließverhalten hochmolekularer Stoffe mit Fließkurven in Form von Potenzgesetzen (*Ostwald-De Waele*-Beziehung) bemerkenswert gut darstellen läßt. Vorliegende Untersuchung gründet sich jedoch auf völlig andere Voraussetzungen als die *Scheele*schen Arbeiten. Nach unserer Betrachtungsweise bedeutet das Auftreten von Potenzgesetzen (parabolischer Fließbereich) lediglich ein Teilgeschehen im viskoelastischen Fließverhalten.

Aus diesen Bedingungen folgt, wie bereits früher gezeigt wurde, eine Möglichkeit zur Bestimmung von ε. Es ist nämlich

$$\left| \begin{array}{l} v_{\mathrm{III}} = Z \cdot \dfrac{\varepsilon^{n-1}}{\eta} \cdot G^n \cdot \dfrac{R}{r^{2n}} \\ v_{\mathrm{I}} \;\; = Z \cdot \dfrac{1}{\eta} \cdot G \cdot \dfrac{R}{r^2} \end{array} \right| , \qquad [3]^2) \quad [4]$$

woraus sofort folgt

$$\varepsilon = \sqrt[n-1]{\frac{v_{\mathrm{III}}}{v_{\mathrm{I}}} \cdot \frac{G_{\mathrm{I}}}{G_{\mathrm{III}}^n} \cdot r^{2n-2}} \,. \qquad [5]$$

Es ist nützlich, den in Abb. 2 dargestellten Sachverhalt auch in doppelt-logarithmischer Darstellung (Abb. 3) zu betrachten.

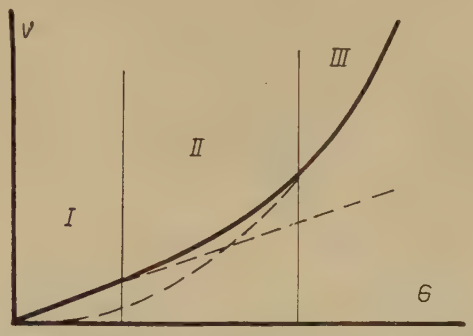


Abb. 2. Schematische Fließkurve mit den drei Fließbereichen:
I *Newton*scher Bereich ($n_{\mathrm{I}} = 1$)
II Übergangsbereich ($1 < n_{\mathrm{II}} < n_{\mathrm{III}} = \mathrm{const.}$)
III parabolischer Bereich ($n_{\mathrm{III}} = \mathrm{const.} > 1$)

Die den Beziehungen [3] und [4] entsprechenden Geraden schneiden sich im „Übergangsbereich" (II) in einem Punkte P mit den Koordinaten G_0 und v_0. Für diesen Punkt gilt also

$$\begin{aligned} v_{\mathrm{III}} &= v_{\mathrm{I}} = v_0 \\ G_{\mathrm{III}} &= G_{\mathrm{I}} = G_0 \,. \end{aligned} \qquad [6]$$

Mit Beachtung von [6] folgt aus [5] eine für die Praxis äußerst einfach zu handhabende Bestimmungsmöglichkeit für ε

$$\varepsilon = \frac{r^2}{G_0}. \qquad [7]$$

Der Abszissenwert des Schnittpunktes beider Asymptoten an die doppeltlogarithmisch dargestellte Fließkurve steht demnach in einfacher Beziehung zum Elastizitätskoeffizienten der untersuchten Schmelze.

Beim Vergleich zweier viskoelastischer Schmelzen im gleichen Konsistometer gilt somit auch

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{G_{01}}{G_{02}}. \qquad [8]$$

[2]) Wir lassen der unbeholfenen Schreibweise wegen hier den Index III an n fort.

Wir haben den in der 1. Mitteilung ausführlich und hier nur kurz gestreiften Gedankengang nunmehr einer experimentellen Prüfung unterzogen. Da uns für unsere Untersuchungsobjekte – schmelzflüssige Polyäthylene – keine anderweitig mit genügender Genauigkeit bestimmten ε-Werte zur Verfügung standen, knüpften wir unsere Überlegungen an die Ergebnisse der Gummielastizitätstheorie, wie sie von *W. Kuhn* (3) gegeben wurde.

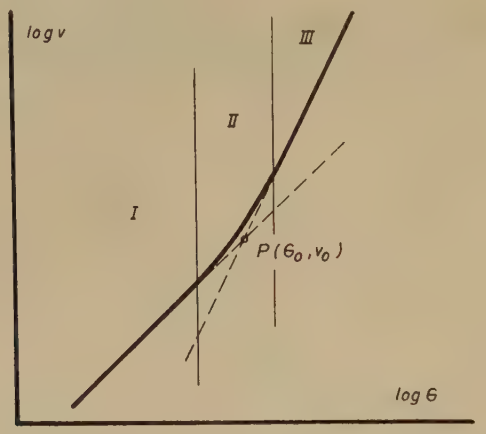


Abb. 3. Fließkurve in hyperbolischer Darstellung

Für den Elastizitätsmodul E eines gummielastischen makromolekularen Stoffes vom Molekulargewicht M und der Dichte ϱ gilt danach

$$E = 7 \cdot RT \cdot \frac{\varrho}{M} . \qquad [9]$$

Definitionsgemäß ist

$$E = \frac{1}{\varepsilon} . \qquad [10]$$

Da uns die „mittleren" Molekulargewichte unserer Prüfstoffe aus lösungsviskosimetrischen Untersuchungen bekannt waren, lassen sich gemäß [9] und [10] zumindest näherungsweise die jeweiligen ε-Werte angeben. Mit diesen Werten nun vergleichen wir die aus rheologischen Messungen gemäß dem Vorstehenden abgeleiteten ε-Werte.

Als Konsistometer diente uns aus zweierlei Gründen eine improvisativ zusammengestellte Apparatur. Einerseits wollten wir unsere Schmelzen während der Untersuchung ständig beobachten können, was von vornherein das Arbeiten in einer gläsernen Apparatur voraussetzte, andererseits stand uns auch kein handelsübliches Konsistometer wie etwa das *Höppler*-Konsistometer zur Verfügung. Die Beobachtungsmöglichkeit der Schmelze während der Messung ist ratsam, einmal um sich zu vergewissern, daß das Schmelzrohr wirklich gasblasenfrei und homogen mit der Schmelze erfüllt ist, andererseits neigen Polyäthylene unter Braunverfärbung zu thermischem bzw. thermisch-oxydativem Abbau, unter welchen Umständen verständlicherweise nicht mehr einwandfrei gemessen werden kann. Ein völlig blasenfreies Einschmelzen unserer Polyäthylenproben erreichten wir, indem wir die Proben im gläsernen Schmelzrohr zunächst aus einige Millimeter starken Plättchen[3]), die mit geringem Spiel in das Lumen des Glasrohres hineinpaßten, bis zur gewünschten Höhe von etwa 60 bis 80 Millimetern aufschichteten und anschließend im Ölpumpenvakuum unter gleichzeitigem mechanischen Druck zusammenschmolzen. Hierzu bedienten wir uns der in Abb. 4 dargestellten Vorrichtung. Beim Evakuieren entwich die Luft durch die Öffnung $Ö$, während gleichzeitig der Stempel S (der mit Gleitmöglichkeit durch einen das Schmelzrohr verschließenden Gummistopfen geführt wurde) automatisch auf die Polyäthylenplättchenschicht drückte. Nach dem Nie-

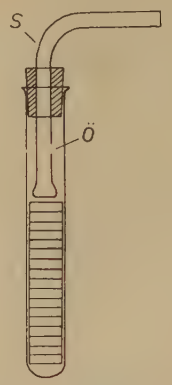


Abb. 4. Vorrichtung zum blasenfreien Einschmelzen der Polyäthylenproben

derschmelzen wurde das Vakuum durch Begasen mit Stickstoff aufgehoben und somit die Einwirkung von Luftsauerstoff ausgeschaltet. Der Stempel läßt sich dann leicht und ohne zu kleben entfernen. Das Schmelzrohr tauchte in ein gut durchrührtes und temperaturmäßig geregeltes Silikonölbad, welchem gegenüber einem Paraffinölbad unbedingt der Vorzug zu geben ist, da es selbst bei stundenlanger Temperierung auf 200°C noch klar und fast farblos bleibt. Für die einheitliche Messung wurde zunächst der Druckkörper – eine mit einem V2A-Stab durch Elektroschweißung verbundene Kugellagerkugel – zur Temperierung so weit in die Schmelze eingesenkt, daß er allseitig von ihr umgeben war, und dort etwa eine Viertelstunde belassen. Für die Herstellung unserer Schmelzrohre verwendeten wir sorgfältig ausgewählte Stücke von gewöhnlichen Rohren aus Jenaer Glas.

Wir suchten einen evtl. Mangel bei Verwendung gewöhnlicher Glasrohre durch zweierlei Maßnahmen zu kompensieren. Zunächst versuchten wir die verschiedenen Messungen immer wieder unter Verwendung desselben Schmelzrohres durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine geeignete Technik benötigt, um die bereits gebrauchten Rohre leicht von den vorherigen Restschmelzen reinigen zu können. Als hierfür brauchbar erwies sich folgende Methode. Das mit erstarrter Schmelze noch erfüllte Rohr wurde in der freien Flamme wieder rasch schwach erwärmt, wobei das randnahe Polyäthylen erweicht, und die im wesentlichen noch starre Schmelze mittels eines Drahthakens möglichst in einem einzigen Stück aus dem Rohr herausgezogen. Die zweite Maßnahme bestand in einer sorg-

[3]) Diese Plättchen wurden anfangs mit Hilfe eines Korkbohrers ausgestanzt, später mittels einer Schablone in den benötigten Abmessungen unmittelbar gepreßt.

fältigen Durchtestung verschiedener Rohre, bei der die Fließgeschwindigkeit über die ganze Höhe der Schmelze bei konstanter Belastung bestimmt wurde. Bei den zum Teil nur geringen Spaltweiten von 0,5 Millimetern machen sich selbst relativ kleine Kaliberschwankungen schon stark geltend. Nur solche Rohre, die unseren Minimalanforderungen genügten, wurden für die weiteren Messungen verwendet. Abb. 5. zeigt zwei typische Meßreihen an solchen Rohren. Im allgemeinen liegt die unregelmäßige Streuung um den Mittelwert im weitaus

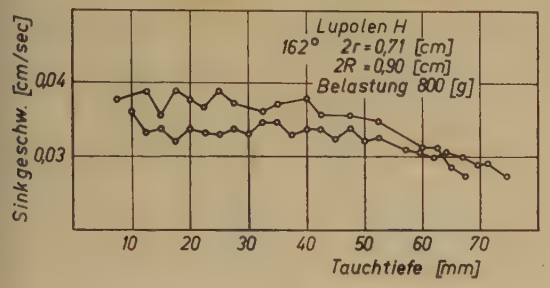


Abb. 5. Prüfung zweier Schmelzrohre auf Kaliberschwankungen

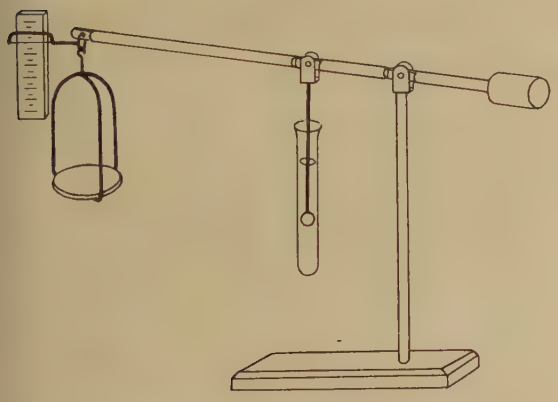


Abb. 6. Prinzipielle Anordnung des verwendeten Konsistometers

größten Bereich innerhalb weniger Prozente. Interessanterweise treten durchweg bei Annäherung der Kugel an den Boden des Schmelzrohres systematische Abweichungen auf, und zwar werden die Fließgeschwindigkeiten geringer. Für die praktische Messung beschränkten wir uns auf den von diesen Abweichungen freien Bereich.

Bei einem gläsernen Schmelzrohr, das in unserem Falle einen Innendurchmesser von 9,0 Millimetern, eine Gesamtlänge von etwa 200 Millimetern und eine Wandstärke von etwa 1,5 Millimetern hatte und das zudem lediglich mit Hilfe seines wulstartigen Randes von einer gewöhnlichen Stativklammer gehalten wird, ist man naturgemäß bezüglich der Belastungsmöglichkeit nach oben hin begrenzt. In unseren Versuchen haben wir maximal mit 4 Kilogramm belastet. Während wir im Bereich der niederen Belastungen – Minimalbelastung etwa 8 Gramm – mit einer der schematischen Abb. 1 entsprechenden Anordnung auskamen, wobei die belastenden Gewichte auf einem am Druckkörperstab befetigten Tellerchen ruhten und der Stab in seinem Oberteil mittels eines kurzen Stückchens Glaskapillare geführt wurde, erwies sich für die höheren Belastungen eine stabilere Anordnung als erforderlich. Abb. 6 zeigt diese Anordnung, die im Prinzip dem *Höppler*-Konsistometer entspricht. Das Hebelverhältnis war 4:1, die Ablesung erfolgte an einer Spiegelskala.

Für die Untersuchung standen zwei Polyäthylenproben zur Verfügung, deren lösungsviskosimetrisch bestimmten Molekulargewichte bzw. deren ε-Werte für 160 °C und 190 °C gemäß [9] und [10] der Tab. 1 zu entnehmen sind.

Diese Molekulargewichte wurden unter Verwendung der Untersuchungen von *Übereiter* und Mitarb. (4) (für Lupolen H), sowie von *Duch* und *Küchler* (5) (für Marlex 50) ermittelt.

Tabelle 1

Polyäthylensorte	M	ε [cm · g^{-1} · sec^2] 160°	190°
Lupolen H*)	50000	$0{,}216 \cdot 10^{-6}$	$0{,}202 \cdot 10^{-6}$
Marlex 50**)	90000	0,372	0,348

Die experimentelle Prüfung erstreckte sich auf:

1. den Vergleich der mit variiertem Apparat (verschiedene Durchmesser der Druckkörperkugeln) an einem Stoff (Lupolen H) bei konstanter Temperatur gewonnenen ε-Werte;

2. den Vergleich der für verschiedene Temperaturen an einem Stoff (Lupolen H) im selben Apparat erhaltenen ε-Werte;

3. den Vergleich der im gleichen Apparat bei konstanter Temperatur für zwei verschiedene Stoffe gewonnenen ε-Werte.

In den Abb. 7 bis 10 sind die von uns bestimmten Fließkurven entsprechend der schematischen Abb. 2 doppeltlogarithmisch dargestellt. Man erkennt sehr deutlich den hyperbolischen Charakter der Fließkurven. Mit Rücksicht auf die Streuung der Meßpunkte läßt sich der Asymptotenschnittpunkt lediglich mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 10 bis 20% festlegen. Bemerkenswerterweise ist das Steigungsmaß der oberen Asymptote und damit der Exponent n der Fließkurve im Gebiet III ziemlich genau gleich 2. Dieser empirische Befund entspricht nun völlig der für die Kapillarströmung abgeleiteten Beziehung [3] unserer ersten Mitteilung [1], die wir gewissermaßen als erste

*) Produkt der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

**) Produkt der Phillips Petroleum Co., Bartlesville (Oklahoma, USA).

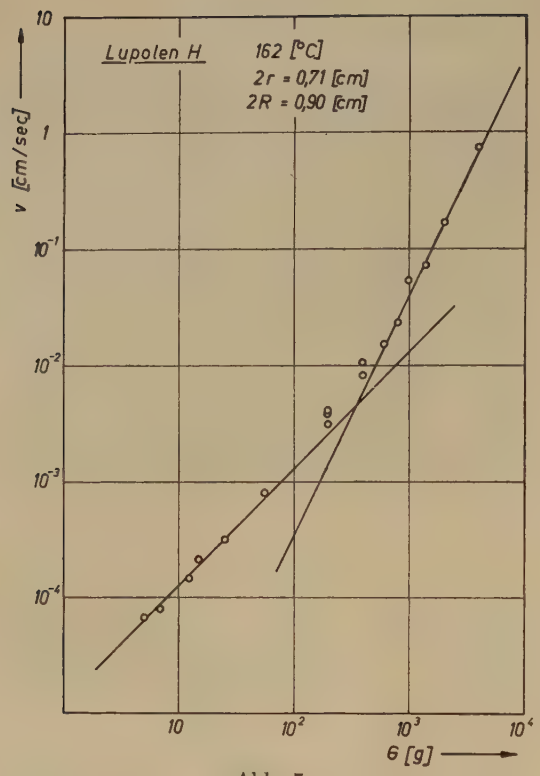


Abb. 7

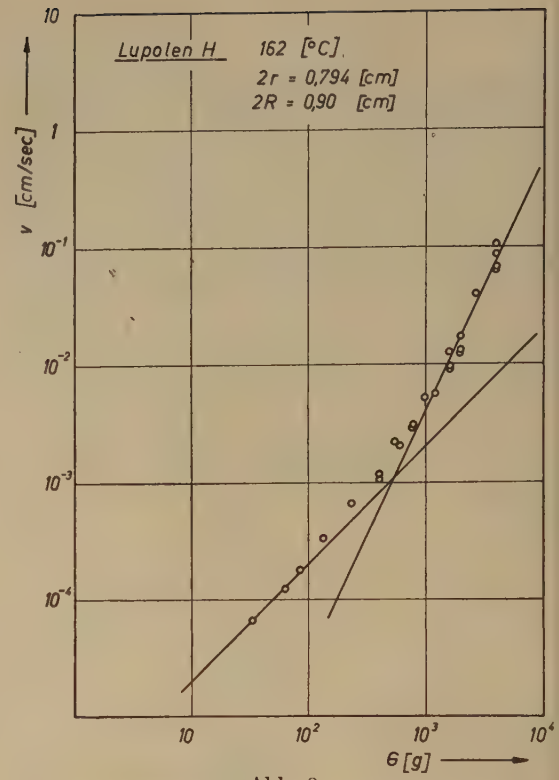


Abb. 8

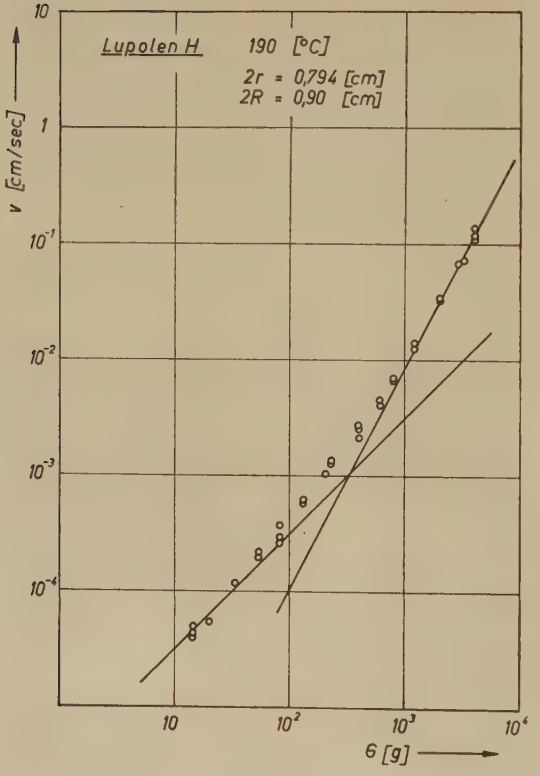


Abb. 9

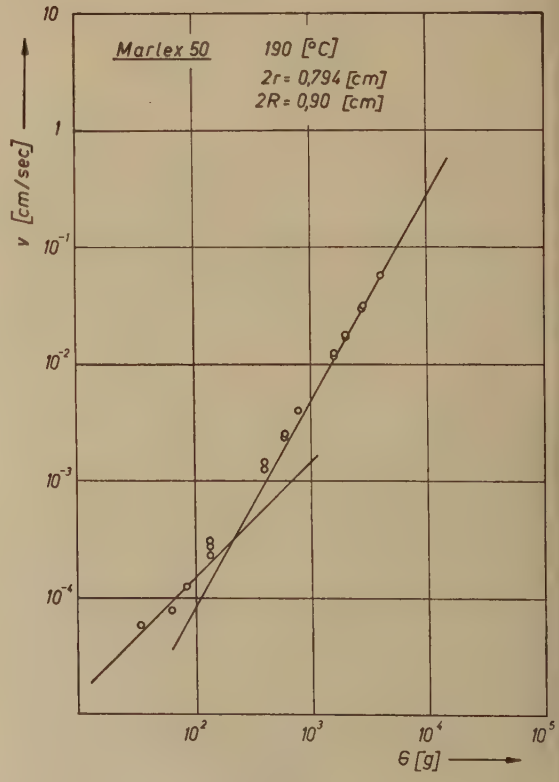


Abb. 10

Abb. 7, 8, 9 u. 10. Experimentell bestimmte Fließkurven,[3]) bei denen im einzelnen die Abmessungen des verwendeten Konsistometers, die Meßtemperaturen und der zu prüfende Stoff variiert wurden

[3]) Für die Auswertung gemäß [7] sind die als Belastungsgewichte angegebenen G-Werte durch Multiplikation mit der Erdbeschleunigung in die entsprechenden wirksamen Kräfte umzurechnen.

Näherung der Dimensionsanalyse viskoelastischen Fließverhaltens gewonnen hatten. Die entsprechende Beziehung für das Konsistometer lautet

$$\frac{\eta \cdot v \cdot r^4}{G^2 \cdot \varepsilon \cdot R} = Z\,, \qquad [11]$$

wobei der gesamte Satz der sechs Versuchsparameter η, v, r, G, ε und R zu einer einzigen dimensionslosen Größe Z zusammengefaßt wurde. Allerdings läßt diese Beziehung nicht ohne weiteres den Übergang „nicht-*Newton*sches – *Newton*sches Fließen" erkennen, wie es in so anschaulicher Weise an der Beziehung [1] deutlich wird.

Die aus den gemessenen Fließkurven abgeleiteten Ergebnisse, d.h. also die gemäß unserer Vorstellungen ermittelten ε-Werte, sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Polyäthylensorte	r [cm]	T [°C]	ε [cm · g^{-1} · sec^2]	M
Lupolen H	0,355	162	0,419 · 10^{-6}	106000
Lupolen H	0,397	162	0,347	88000
Lupolen H	0,397	190	0,474	120000
Marlex 50	0,397	190	0,768	207000

Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält die nach [9] und [10] aus den gefundenen ε-Werten berechneten Molekulargewichte. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Ungenauigkeit in der Festlegung des Asymptotenschnittpunktes ist die Übereinstimmung der Molekulargewichtswerte für Lupolen H untereinander als zufriedenstellend zu betrachten. Der nach [9] und [10] theoretisch zu erwartende Unterschied für die beiden Temperaturen 162 und 190 °C ist derartig gering (nur 6 bis 7%), daß er gegenüber der ganzen Meßstreuung von etwa ± 10 bis 20% garnicht ins Gewicht fällt. Es ist daher auch nicht überraschend, daß wir entgegen der theoretischen Erwartung für die *höhere* Temperatur den *größeren* ε-Wert finden. Es nimmt auch weiter nicht Wunder, daß die gefundenen Absolutwerte für das jeweilige Molekulargewicht nicht mit den entsprechenden Werten der Tab. 1 übereinstimmen, sie werden im Durchschnitt um den Faktor 2 größer gefunden, da die von *W. Kuhn* für die Herleitung der Beziehung [9] gemachten Voraussetzungen sehr vereinfachender Natur sind. Immerhin wird doch die Größenordnung sehr gut erfaßt. Für den relativen Vergleich von Lupolen H und Marlex 50 erweist sich das Bestimmungsverfahren – wie zu erwarten war – erheblich viel leistungsfähiger, indem das Verhältnis der rheologisch bestimmten Molekulargewichte mit der Aussage der Tab. 1 nahezu übereinstimmt:

$$\frac{90000}{50000} = 1{,}80 \qquad \frac{207000}{120000} = 1{,}725\,.$$

Wir glauben uns daher zu dem Schluß berechtigt, die vorgetragene dimensionsanalytische Fließtheorie viskoelastischer Systeme als einen das physikalische Geschehen in befriedigender Weise beschreibenden Zusammenhang zu betrachten.

Im Hinblick auf den relativ geringen Zeitbedarf zur Durchführung der Messung – eine vollständige Fließkurve kann bei routinierter Arbeitsweise innerhalb einer Stunde aufgenommen werden – und den auch verhältnismäßig geringen Stoffaufwand – es genügen wenige Gramme Substanz – wäre die rheologische Bestimmungsweise von Molekulargewichten makromolekularer Stoffe durchaus als praktisches Prüfverfahren geeignet.

Zusammenfassung

Unter Verwendung eines Viskosimeters vom Typ des *Höppler*-Konsistometers wurde die dimensionsanalytische Fließtheorie viskoelastischer Systeme einer experimentellen Prüfung unterzogen. Als Prüfsubstanzen dienten zwei Polyäthylene unterschiedlichen Molekulargewichtes. Die rheologisch ermittelten Elastizitätskoeffizienten stimmen befriedigend mit den Erwartungswerten überein. In Verbindung mit der Gummielastizitätstheorie nach *W. Kuhn* eignet sich das geschilderte Verfahren zur größenordnungsmäßigen Absolutbestimmung von Molekulargewichten makromolekularer Stoffe im Schmelzzustand. Dagegen führt die relative Vergleichsmessung zu erheblich präziseren Angaben des Molekulargewichtsverhältnisses der verglichenen Stoffe in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den lösungsviskosimetrischen Daten.

Schrifttum

1) *Wisseroth, K.*, 1. Mitteilung: Kolloid-Z. **166**, 10 (1959).

2) *Scheele, W.*, Z. Naturforschg. **4a**, 433 (1949).

3) *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **76**, 258–71 (1934).

4) *Überreiter* u. Mitarb., Makromol. Chem. **8**, 21 (1952).

5) *Duch* u. *Küchler*, Z. Elektrochem. **60**, 218 (1956).

From the Dept. of Mechanical Engineering, Tohoku University, Sendai (Japan)

Fracture, Fatigue and Yielding of Materials as a Stochastic Process

By Takeo Yokobori

With 6 figures

(Received January 25, 1959)

Introduction

Some comprehensive remarks have been given as regards the stochastic theory for fracture and fatigue of materials. With regard to yielding of mild steel, the explanation of the experimental results (*Clark* and *Wood*, 1949, *Hendrickson* and *Wood*, 1958) of temperature-and-stress-rate dependence of upper yield stress and stress-and-temperature dependence of delay time for the initiation of yielding when subjected to rapidly applied constant stress of "the same and single material" has been attempted as a stochastic process based on the present dislocation theory using three or four undetermined or physical constants. Also, some detailed atomic mechanisms or dislocation models have been discussed and some critical experiments were proposed.

Fracture and Fatigue

Attempts have been made in interpreting as a stochastic process general characteristic in many types of failure of different materials such as creep fracture of copper (*Yokobori* 1951a, 1952a, *Yokobori* and *Ohara*, 1958), fatigue fracture of steels (*Yokobori*, 1951b, 1953a, 1954a, 1955b), brittle fracture of steels (*Yokobori*, 1955b), glass (*Hirata*, 1949, *Hirata* and *Terao*, 1952, *Yokobori*, 1954b) and high polymers (*Coleman*, 1956) and yielding of steel (*Yokobori*, 1952b, 1953b, 1954c, 1958). Temperature (*Yokobori*, 1955b) and-stress-rate dependence of fracture under various constant rates of stress application and stress-temperature dependence of time for fracture under various constant stress (*Yokobori*, 1951a, 1952a, 1954b, *Yokobori* and *Ohara*, 1958) are well explained.

The rate m of failure occurrence per unit time can be determined experimentally from the scatter of time for failure observed (*Yokobori*, 1951a, b, 1952a, 1953a, 1954a, 1955b). In the case of fracture of copper (*Yokobori*, 1951a, 1952a, *Yokobori* and *Ohara*, 1958) m is approximately expressed by applied constant stress σ and absolute temperature T with the relation:

$$m = A \cdot \exp(\alpha \sigma / RT), \qquad [1]$$

where A and α are constants independent of σ and T. The eqn. [1] agrees with that of the rate in a rate process. Thus, at least, part of the scatter observed experimentally in fracture time under constant load or in fracture strength may be identified with the randomness associated with thermal fluctuations in a rate process to which the stochastic model mentioned above is regarded as corresponding.

The trend is found to be similar in fatigue fracture (*Yokobori*, 1951b, 1953a, 1954a, 1955b), though temperature dependence of m in eqn. [1] has not yet been determined in this case. The detailed model (*Yokobori*, 1955a) is apparently inconsistent with the fact that there is very little or no stress frequency dependence for the usual low-frequency fatigue tests. This difficulty, however, has been overcome by *Kheiralla* (1956) assuming the number of cracks per unit time exceeding a critical size (m in eqn. [1]) is proportional to the number of cycles per unit time.

Yielding in Mild Steel

As regards yielding of mild steel, temperature-and-stress-rate dependence of upper yield stress and stress-and-temperature dependence of delay time for the initiation of yielding when subjected to rapidly applied constant stress have been well explained as a stochastic process based on present dislocation theory using three or four undetermined or physical constants (*Yokobori*, 1952b, 1953b, 1954c). In this article the explanation of the characteristic experimental results on "the same and single material" (*Clark* and *Wood*, 1949, *Hendrickson* and *Wood*, 1958) has been attempted. Also, some detailed atomic mechanisms or dislocation models have been discussed, and some critical experiments were proposed.

The activation energy for the dislocation to break away from the locking impurities

(*Cottrell*, 1948, *Cottrell* and *Bilby*, 1949) is calculated by *Cottrell* and *Bilby* (1949). It was approximated by *Yokobori* (1952b) in a convenient form[1]) as:

$$U(\sigma) = -\frac{1}{n}\log(\sigma/\sigma_0), \qquad [2]$$

where

σ = applied stress (expressed by tensile stress).

σ_0 = the upper yield tensile stress at absolute zero temperature.

$1/n$ = an undetermined constant of the dimensions of an energy which is a function of A, W, ϱ and λ, the definition of which are the same as in the paper of *Cottrell* and *Bilby* (1949).

In order to break away the dislocation, U must be supplied and, therefore, the probability per unit time of the dislocation being broken away from its locking atmosphere may be written as

$$m = \frac{1}{t_0}\exp[-U(\sigma)/kT], \qquad [3]$$

where

$\frac{1}{t_0}$ = a constant of the dimensions of a frequency, that is,

$\frac{1}{t_0} = Z\nu$

ν = the vibration frequency of a dislocation

Z = the number of sites at which breaking away can occur in the region of stress concentration such as shoulders of a specimen.

Employing an approximate expression [2] for the activation energy, then m reduces to:

$$m = \frac{1}{t_0}(\sigma/\sigma_0)^{\frac{1}{nkT}}. \qquad [4]$$

In the case of constant rates of stress application, stress σ at time t is written:

$$\sigma = \dot{\sigma}\, t, \qquad [5]$$

where $\dot{\sigma}$ = the constant applied stress rate. Let us denote the probability that the dislocation will break away in the next interval of time dt, provided it has not done so already, as

$$m(t)\, dt. \qquad [6]$$

If $p(t)$ is the probability that the dislocation has not broken away at time t, the probability that it will do so between times t and $t + dt$ is

$$pm\,dt = -dp. \qquad [7]$$

[1]) For $W \geqq 0.1$ e V and $A \geqq 3 \times 10^{-21}$ dyne/cm², n can be approximately expressed by $\frac{\alpha\sqrt{AW\varrho}}{\lambda}$, where α is the numerical value from 1.9 to 2.1, and the activation energy U is sufficiently well approximated with $-\frac{1}{n}\log(\sigma/\sigma_0)$ over the range of σ/σ_0 from 0.1 to 1.0.

On integrating [7], we get

$$p(t) = \exp\left(-\int_0^t m(t)\right)dt. \qquad [8]$$

Hence the probability density function q is given by

$$q(t)\, dt = -\frac{dp}{dt}\, dt = m\exp\left(-\int_0^t m(t)\right)dt. \qquad [9]$$

Assuming the yield stress as the most probable value which gives the maximum value of q in [9], differentiating [9] with respect to t and putting to zero, we get

$$\frac{dm(t)}{dt} = m^2(t) \qquad [10]$$

or

$$\dot{\sigma}\left|\frac{dm(\sigma)}{d\sigma}\right| = m^2(\sigma). \qquad [11]$$

In the case of constant stress, m is independent of time t, and so the mean time for the break away of the dislocation is given by:

$$t = \frac{1}{m}. \qquad [12]$$

The treatment from [6] to [12] is quite general, and has been applied to many other types of failures by considering the different event (*Yokobori*, 1951a, b, 1952a, 1953a, 1954a, b, 1955a, b, etc.).

Substituting [4] and [5] in [10] or [11], [10] or [11] is written in the form (*Yokobori*, 1953b):

$$\sigma = \sigma_0\left(\frac{t_0}{nkT}\,\frac{\dot{\sigma}}{\sigma_0}\right)^{\frac{1}{1+\frac{1}{nkT}}}. \qquad [13]$$

And substituting m from [4] in [12], we get (*Yokobori*, 1953b)

$$t = t_0(\sigma/\sigma_0)^{-\frac{1}{nkT}}. \qquad [14]$$

If general yielding is assumed to occur when a critical number of dislocations n_0 is released at the concerned region, the average time for the initiation for yielding is given by

$$t = \frac{n_0}{m} = n_0 t_0(\sigma/\sigma_0)^{-\frac{1}{nkT}}, \qquad [15]$$

instead of [14], and the upper yield stress will be expressed by:

$$\sigma = \sigma_0\left(\frac{n_0 t_0}{nkT}\,\frac{\dot{\sigma}}{\sigma_0}\right)^{\frac{1}{1+\frac{1}{nkT}}}, \qquad [16]$$

instead of [13] (*Yokobori*, 1958). That is, we may take $n_0 t_0$ for t_0 in [13] and [14]. As shown by the dashed curve in figs. 1 and 2 the experimental results (*Clark* and *Wood*, 1949, *Hendrickson* and *Wood*, 1958) are in

fairly good agreement with the predictions by [13], [14] or [15], [16], which *Campbell* (1953) has also proposed by somewhat different reasoning. The significant differences, however, between the theoretical predictions and the experimental results

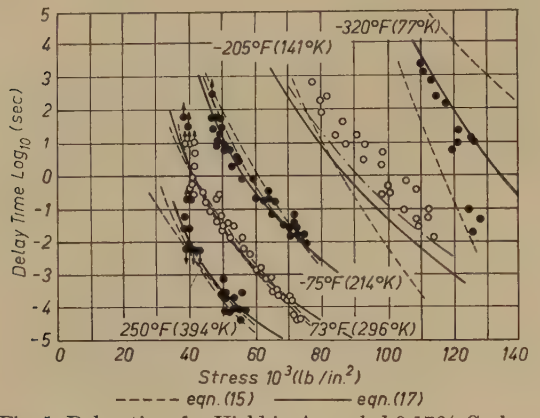


Fig. 1. Delay time for Yield in Annealed 0.17% Carbon Steel at Various Stresses and Temperatures.
The experimental points were obtained by *Clark Wood* (1949). The solid curves are derived from eqn. [17], the dashed curve are by eqn. [15], and the dash-dot curve are by *Fisher* (1955)

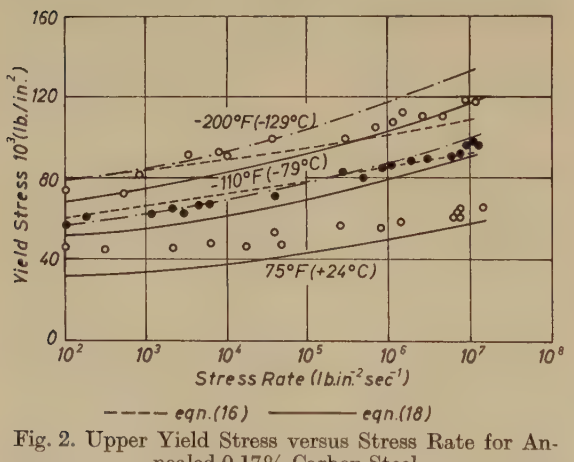


Fig. 2. Upper Yield Stress versus Stress Rate for Annealed 0.17% Carbon Steel
The experimental points were obtained by *Hendrickson* and *Wood* (1958). The solid curves are derived from eqn. [18], the dashed curve are by eqn. [16], and the dash-dot curve are by *Fisher* (1955)

occur especially for the tests at — 220 °F (— 129 °C) (fig. 2) and below this temperature (fig. 1) and at stress rates exceeding about 10^5 psi per second (fig. 2). Hence, in this article frictional stress σ_i was taken into account (*Yokobori*, 1954c). It may be considered as friction stress met by a released dislocation as it glides or internal stress arising from the presence of other nearby dislocations assembled along a grain boundary in form of a vertical wall of dislocations (*Cottrell*, 1950), which is assumed in this article. Then [15] and [16] can be written as:

$$t_0 = n_0 t_0 \left(\frac{\sigma - \sigma_i}{\sigma_0 - \sigma_i} \right)^{\frac{1}{nkT}} \qquad [17]$$

and

$$\sigma = \sigma_i + (\sigma - \sigma_i) \left(\frac{n_0 t_0}{n k T} \frac{\dot{\sigma}}{\sigma} \right)^{\frac{1}{1 + \frac{1}{nkT}}}, \qquad [18]$$

where four undetermined constants of this theory are the quantities σ_0, $n_0 t_0$, n and σ_i. [17] gives the yield delay time as a function of constant applied stress and temperature, while [18] expresses the upper yield stress as a function of the rate of stress application and temperature. Next, we consider the four undetermined quantities. First, σ_0 is assumed as 2.5×10^5 psi, which is the same order of magnitude as estimated by *Cottrell* (1957). $n_0 t_0$ is taken as 7.59×10^{-10} sec. If we assume n_0 is the same order of magnitude as Z, then t_0 is 7.59×10^{-10} sec, which appears to be not of unreasonable order as compared with the estimation by *Cottrell*

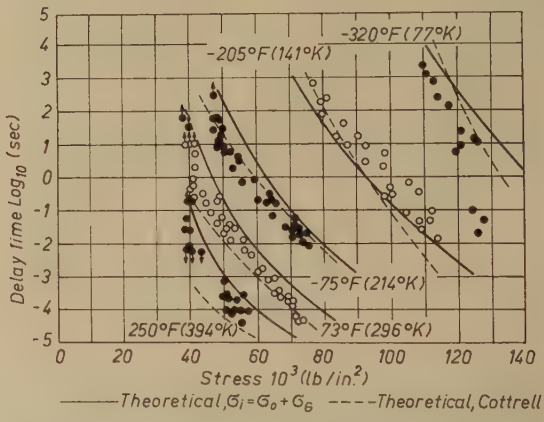


Fig. 3. Delay Time for Yield in Annealed 0.17% Carbon Steel at Various Stresses and Temperatures
The experimental points were due to *Clark* and *Wood* (1949). The solid curves are derived from eqn. [17] except taking $\sigma_i = \sigma_0 + \sigma_G = 3.15 \times 10^4$ psi. The dashed curve are by *Cottrell* (1957)

(1957) and *Hendrickson* and *Wood* (1958). As regards n, we take $\frac{1}{n} = 0.195$ electron volts. We assume internal stress $\sigma_i = 2.68 \times 10^4$ psi. Thus the theoretical predictions from [17] and [18] are shown by the solid curve in figs. 1 and 2. In figs. 1 and 2 for comparing the results of the theory of *Fisher* (1955) are also shown by the dash-dot curve, while the dashed curve represents the

theory predicted from [13] and [14] or [15] and [16]. Also for comparing the prediction by the theory of *Cottrell* (1957) as regards the delay time for yield is shown by the dashed curve in fig. 3. It can be seen that the agreement is much better according to the present theory than those three previously proposed.

We now concern the fact that there exists a lower limiting stress in the stress vs. delay-

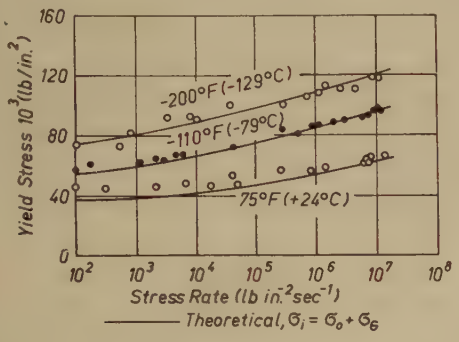


Fig. 4. Upper Yield Stress versus Stress Rate for Annealed 0.17% Carbon Steel

The experimental points were obtained by *Hendrickson* and *Wood* (1958). The solid curves are derived from eqn. [18] except taking $\sigma_i = \sigma_0 + \sigma_G = 3.15 \times 10^4$ psi

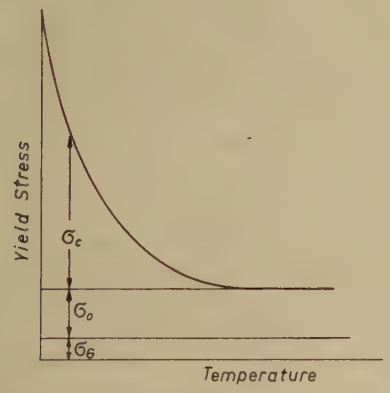


Fig. 5. Schematic Representation of Transition of Yield Stress Mechanism after *Schoeck* and *Seeger* (1958)

time relation. With regard to the related phenomena, several considerations are suggested by many investigators. Among them another locking mechanism proposed recently by *Schoeck* and *Seeger* (1958) appears most plausible. We believe the type of yielding change from *Cottrell* mechanism (*Cottrell*, 1948, *Cottrell* and *Bilby*, 1948) to *Schoeck-Seeger* mechanism (*Schoeck-Seeger*, 1958) in a range of low stress and from room temperature to about 100°C. *Schoeck* and *Seeger* (1958) have suggested yield stress σ as (fig. 5):

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_0 + \sigma_G , \qquad [19]$$

where

σ_c = break away stress from *Cottrel* atmosphere
σ_0 = friction stress due to the *Snoeck* effect
σ_G = internal stress of other dislocations.

If we identify σ_i in [17] and [18] with $\sigma_0 + \sigma_G$, and assume the value of $\sigma_0 + \sigma_G$ as the lower yield stress at room temperature (in this case 3.15×10^4 psi) employing the same other three constants as used in calculating the solid curves in figs. 1 and 2, then we obtain the solid curve as shown in figs. 3 and 4, The agreement is not so good as by [17] and [18]. Moreover, there appears some difficulty that the curve approaches the limiting stress asymptotically instead making knick and then assuming horizontal line. Consequently, we consider that yield stress is determined by *Cotrell* mechanism below some critical temperature or above critical stress $\sigma_0 + \sigma_G$, that is

$$\sigma_c \geqq \sigma_0 \qquad [20]$$

as shown in fig. 6, and above some critical temperature or below critical stress $\sigma_0 + \sigma_G$, that is,

$$\sigma_c \leqq \sigma_0 , \qquad [21]$$

it is determined by *Schoeck-Seeger* mechanism.

The theory above mentioned regarding the mechanism of the initiation of yielding in

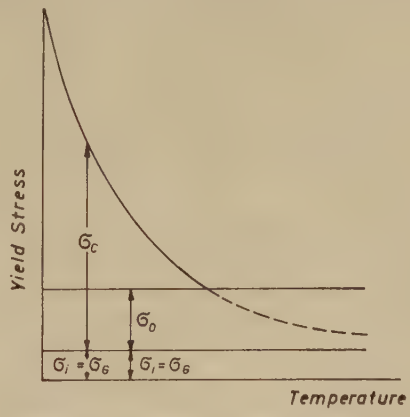


Fig. 6. Schematic Representation of Transition of Yield Stress Mechanism Proposed

mild steel appears to be in better agreement with the experimental data than those proposed previously. However, this, as well as those, may be fairly successfully employed to correlate the experimental data as far as the data shown in fig. 1 and 2 are concerned. Although experiments in which direct observations of dislocations are made during the process of initiation of yielding would probably be most useful in this respect (*Hendrickson* and *Wood*, 1958), another check will be made by the following way: Substituting

[4] and [5] in [9], the probability density function (frequency distribution) of yield stress is written as[2]):

$$q\,dx = X^{\delta} \exp\left[-\frac{1}{\delta+1} X^{\delta+1}\right] dx, \qquad [22]$$

where

$$X = \left(\frac{1}{n_0 t_0 \dot{\sigma}}\right)^{\frac{1}{\delta+1}} \left(\frac{1}{\sigma_0}\right)^{\frac{\delta}{\delta+1}} \sigma \qquad [23]$$

$$\delta = \frac{1}{n\,kT}. \qquad [24]$$

Or if we take into account internal stress σ_i corresponding to [17] and [18], then we obtain the same type of formula as [22] with the exception that we take X as follows:

$$X = \left(\frac{1}{n_0 t_0 \dot{\sigma}}\right)^{\frac{1}{\delta+1}} \left(\frac{1}{\sigma_0}\right)^{\frac{\delta}{\delta+1}} (\sigma - \sigma_i). \qquad [25]$$

We can construct the frequency distribution of yield stress using three or four constants according to [22] or [25]. This if we measure the frequency distribution of upper yield stress experimentally at "low temperatures", we may be able to prefer any one of two models proposed mentioned above by checking which of them is in better agreement with the predictions from those models, the same three or four constants respectively being used as in explaining the delay time as a function of constant applied stress and temperature and the upper yield stress as a function of the rate of stress application and temperature.

As regards the checking whether this stochastic model is valid or not, another experiment may be proposed to determine experimentally the delay time for the initiation of yielding under rapidly constant applied stress and to check whether such eqn. as [1] or [4] exists in this case or not.

Conclusion

It is very interesting that stochastic process model, paying no speculation on detailed atomic mechanisms, can be applied reasonably in many types of fracture and failure of metallic and non-metallic materials. Especially in the case of yielding of mild steel, the experimental results are in good agreement with the prediction of the theory as a stochastic process based on the present dislocation theory in terms of atomic mechanism. This indicates that general concepts of the stochastic process theory of yielding of mild steel as well as the dislocation theory of yielding are correct. The experimental data available at the present time appear not sufficient to evaluate the relative merits of the several atomic theories proposed which may be constructed by employing different detailed dislocation models. Consequently, in this respect it would be very valuable to investigate the scatter characteristics of delay time for the initiation of yielding of mild steel under constant applied stress to check whether such eqn. [1] or [4] exists in this case or not, and to study the frequency distribution of upper yield stress at the constant rate of stress application at low temperatures.

[2]) It is very interesting to note that [22] is formally the same as *Weibull*'s distribution function of failure (*Weibull*, 1939).

Acknowledgments

The author is indebted to Professor *F. Numachi*, the Head of The Institute of High Speed Mechanics, Tohoku University, for interest taken in the present article.

References

Campbell, J. D., Acta metallurg. **1**, 706 (1953).

Clark, D. S. and *D. S. Wood*, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **49**, 717 (1949).

Coleman, J. Appl. Phys. **27**, 862 (1956).

Cottrell, A. H., Bristol Conference on Strength of Solids (London 1948: Physical Society) P. 30; Symposium on Plastic Deformation of Crystals, Office of Naval Research (1950), P. 60; Chart. Mech. Engrs. **4**, 448 (1957).

Cottrell, A. H. and *B. A. Bilby*, Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 49 (1949).

Fisher, J. C., Trans. Amer. Soc. Met. **47**, 451 (1955).

Hendrickson, J. A. and *D. S. Wood*, Trans. Amer. Soc. Met. **50**, 498 (1958).

Hirata, M., Oȳo-tō-Keigaku (Applied Statistics) (Kokuseidō) (In Japanese) (1949).

Hirata, M. and *N. Terao*, J. Appl. Phys. Japan, **20**, 234 (1952).

Kheiralla, A. Ali, J. Appl. Mech. **23**, 473 (1956).

Schoeck, G. C. and *A. Seeger*, Westinghouse Research Laboratories, Scientific Paper 6-94701-1-P7 (1958).

Weibull, W., Ing. Vetenskaps Akad. Handl. No. 151 and 153 (1939).

Yokobori, T., a) J. Phys. Soc. Japan **6**, 78 (1951); b) Ibid, **6**, 81 (1951); a) Ibid. **7**, 48 (1952); b) Physic. Rev. **88**, 1423 (1952); a) J. Phys. Soc. Japan **8**, 265 (1953); b) Paper presented at a meeting of the Physical Society, Japan (1953); a) Reports of Institute of Science and Technology, Univ. of Tokyo **8**, 5 (1954); b) J. Chem. Phys. **22**, 951 (1954); c) J. Appl. Phys. **25**, 593 (1954); a) J. Phys. Soc. Japan **10**, 365 (1955); b) Strength, Fracture and Fatigue of Materials (In Japanese) (Gihōdō) (1955); Discussions, Trans. Amer. Soc. Met. **50**, 512 (1958).

Yokobori, T. and *H. Ohara*, J. Phys. Soc. Japan **13**, 305 (1958).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Ein neues Präzisionsgerät zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten*)

Von Ad. Engelter und F. H. Müller

Mit 22 Abbildungen in 33 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 1. Juni 1959)

1. Einleitung

Die heute allgemein gebräuchlichen Methoden zur *Präzisions*bestimmung von Dielektrizitätskonstanten (*DK*), beruhen entweder auf dem Resonanz- oder dem Schwebungsverfahren (Heterodyn-Methode), sofern es sich um Relativmessungen handelt. Die erreichten Genauigkeiten für $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ liegen in der Größenordnung bis zu 10^{-5}.

D. B. Sinclair (5) verwendete eine von *W. N. Tuttle* (7) angegebene Schaltung aus zwei parallelgeschalteten *T*-Gliedern zur Messung von *DK* und Verlustwinkel als Funktion der Frequenz in dem weiten Bereich von 0,5 MHz bis herauf zu 30 MHz mit einer Genauigkeit von 1–2%. Diese *Tuttle*-Brücke hat gewisse Vorteile gegenüber den gebräuchlichen Brückenschaltungen.

Derartige Geräte zeigen *eine auffallend hohe Abstimmschärfe für die kapazitive Komponente. Somit lag es nahe, diese Schaltung für die Entwicklung eines neuen Präzisionsgerätes zur DK-Bestimmung auf* 10^{-5} *zu erproben.*

Bei dem Resonanzverfahren und dem Schwebungsverfahren wird auf die Eigenfrequenz eines Schwingungskreises abgestimmt. Bekanntlich wird aber die Resonanzfrequenz eines Schwingungskreises nicht nur durch Kapazitätsänderungen (*DK*), sondern auch durch die Dämpfung (Leitfähigkeit) beeinflußt. Damit besteht die Gefahr, daß bei verschiedener Leitfähigkeit von Eich- und Vergleichssubstanz infolge dieser Dämpfungsänderungen Fehlanzeigen für die *DK*-Differenz auftreten, sofern man nicht Korrekturen anbringt.

Diese sind jedoch unsicher, wenn man die Gleichstromleitfähigkeit oder etwa die Leitfähigkeit bei 800 Hz zugrunde legt[1]), weil auch i. allg. die Leitfähigkeit eine nicht voraussehbare Funktion der Frequenz ist. Bei stärkerer Dämpfung versagt u. U. die Schwingungsanregung; und man kann dann prinzipiell mit beiden Methoden nicht mehr messen.

Bei der Resonanzmethode und nicht allzu hoher Dämpfung ließe sich immerhin durch Aufnahme der ganzen Resonanzkurve oder wenigstens der Resonanzhöhenunterschiede bei gleicher dem Schwingungskreis zugeführter Energie dieser Leitfähigkeitsfehler noch vermindern. Aber das Verfahren wird dadurch zugleich erheblich umständlicher.

Derartige Fehler vermeiden zwar auch die normalen Wechselstrombrücken, die sich prinzipiell ebenfalls in ihrer Genauigkeit sehr hochzüchten lassen. Die Doppel-*T*-Schaltung besitzt jedoch gegenüber diesen Brückenschaltungen einige wesentliche Vorteile.

Spannungsquelle, Nullindikator, Meßobjekt und Abgleichelemente liegen einseitig an Erde. Der Abgleich, sowohl der kapazitiven wie auch der Leitfähigkeitskomponente der Probe, kann mittels veränderlicher Kondensatoren erfolgen, so daß die bei höheren Frequenzen bekanntlich besonders heikle Forderung nach stetig variablen und zugleich phasenreinen Widerständen entfällt. Andererseits hat die Doppel-*T*-Brücke gegenüber der Schwebungsmethode den Nachteil, daß der Abgleich frequenzabhängig ist.

Eine Abwägung von Vor- und Nachteilen der Schaltung ließ es gerechtfertigt erscheinen, ein *leitfähigkeitsunabhängiges Präzisionsgerät zur DK-Messung* auf dieser Basis zu entwickeln.

2.1 Prinzip der Schaltung

Eine *DK*-Meßapparatur auf Grund des gewählten Meßprinzips muß aus drei Teilen bestehen: dem *HF*-Generator, dem Meßglied und dem Nullindikator. Die *DK* selbst wird dann durch Messung der Kapazitätsänderung eines Kondensators mit und ohne Substanz ermittelt. Da man die Generatorspannung wegen der eventuellen störenden dielektrischen Erwärmung nicht beliebig groß wählen darf, muß die Nullanzeige genügend empfindlich sein. Deshalb wurde dem Nullinstrument ein mehrstufiger *HF*-Verstärker vorgeschaltet, dessen Verstärkungsziffer maximal, d. h. bis zur Begrenzung durch das Rauschen, bemessen wurde.

*) Auszug aus der Diplomarbeit *Ad. Engelter* (Universität Marburg, 1953).

[1]) Dieses Verfahren wird z. B. von *F. Oehme*, Dielektr. Meßmethoden (Weinheim 1958) empfohlen.

Drei Nullanzeigesysteme wurden vorgesehen: eine Grobanzeige mit Abstimmanzeigeröhre zur relativen Messung der gleichgerichteten *HF*-Spannung, ein Lautsprecher zur akustischen Kontrolle und ein Kathodenstrahloszillograph zum empfindlichen phasenabhängigen Nullabgleich (Abb. 1).

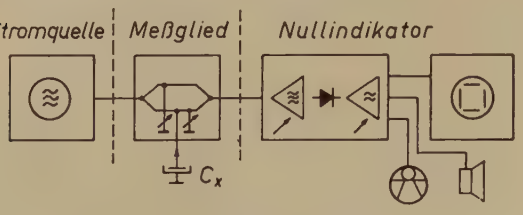


Abb. 1. Prinzipbild des *DK*-Meßplatzes

2.2 Wirkungsweise der Parallel-T-Schaltung

Schaltet man ein *T*-Glied, das aus drei komplexen Widerständen Z_{10}, Z_{20}, Z_{30} bestehen möge, an eine Wechselspannungsquelle (Innenwiderstand R_i), so fließt durch einen Abschlußwiderstand R_a ein Strom, dessen Amplitude und Phasenlage von Frequenz und Höhe der Eingangsspannung, sowie Art und Größe der verwendeten Widerstände abhängt. Ein zweites *T*-Glied möge aus derart gewählten Schaltelementen Z'_{10},

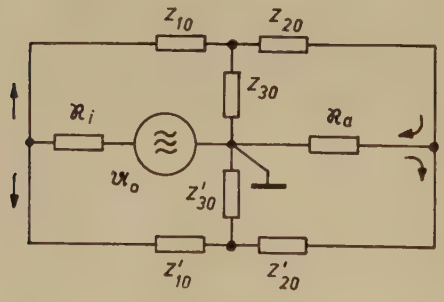


Abb. 2. Parallel-*T*-Schaltung

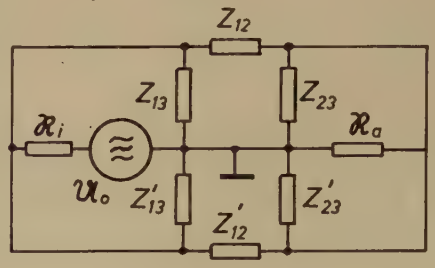
Z'_{20}, Z'_{30} bestehen, daß bei gleicher Spannungsquelle im gleichen Abschlußwiderstand R_a ein Strom gleicher Amplitude, jedoch entgegengesetzter Phase fließe. Schaltet man diese beiden *T*-Glieder parallel (Abb. 2), so addieren sich die Ausgangsströme zu dem Wert Null. Daran wird weder durch einen anderen Abschlußwiderstand noch durch Änderung der Eingangsspannung etwas geändert: der Übertragungsleitwert des Parallel-*T*-Gliedes ist in diesem Falle Null.

Zur Aufstellung der Abgleichbedingungen wandelt man zweckmäßig die *T*-Schaltungen formal in gleichwertige π-Schaltungen um (Abb. 3). Deren Querleitwerte braucht man nicht zu bestimmen, da sie nur in die Eingangs- und Ausgangsimpedanz eingehen. Die Summe der Längsleitwerte muß Null sein:

$$\frac{1}{Z_{12}} + \frac{1}{Z'_{12}} = 0\,,$$

d. h. auch die Summe der Längswiderstände muß Null sein:

$$Z_{12} + Z'_{12} = 0\,. \qquad [1]$$



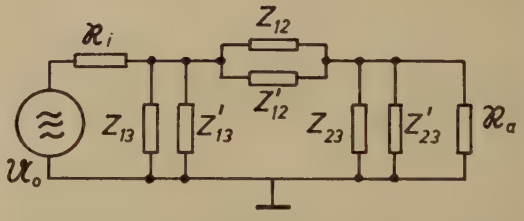


Abb. 3. Formale Umwandlung der Parallel-*T*-Schaltung (Abb. 2) in eine gleichwertige π-Schaltung

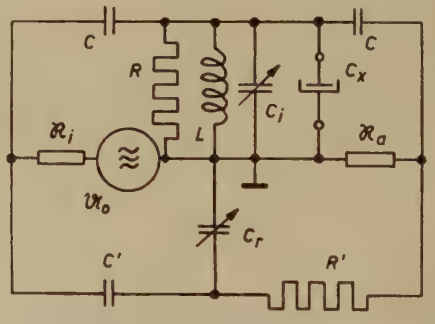


Abb. 4. Schaltbild des Parallel-*T*-Gliedes zur *DK*-Messung

Die Umrechnungsbeziehung von *T* auf π lautet[2]):

$$Z_{12} = Z_{10} + Z_{20} + \frac{Z_{10}\,Z_{20}}{Z_{30}}\,.$$

Entsprechendes gilt für das *T'*-Glied. Dies bedeutet mit [1]:

$$Z_{10} + Z_{20} + \frac{Z_{10}\,Z_{20}}{Z_{30}} + Z'_{10} + Z'_{20} + \frac{Z'_{10}\,Z'_{20}}{Z'_{30}} = 0\,. \qquad [2]$$

Es gibt beliebig viele Kombinationen komplexer Widerstände, mit denen man diese Nullbeziehung erfüllen könnte. Es ist nur eine Frage der Zweckmäßigkeit, die dem

[2]) Vgl. hierzu die Stern-Dreiecks-Umformungen, z. B. *Küpfmüller* (9).

Meßproblem angepaßte Variante auszuwählen. So hat die hier benutzte Schaltung [*Sinclair* (5)] folgende Eigenschaften (Abb. 4):

1. Das Meßobjekt (Flüssigkeitskondensator) liegt einseitig an Erde,
2. die Abgleichelemente C_i und C_r sind einseitig geerdet,
3. die Abgleichelemente bestehen nur aus Kondensatoren.

Der letzte Punkt ist wesentlich, da sich bekanntlich phasenfreie Präzisions-Regelwiderstände für den *HF*-Bereich nur angenähert verwirklichen lassen. Punkt 1 und 2 hingegen führen zu Vereinfachungen im Aufbau und in der Abschirmung.

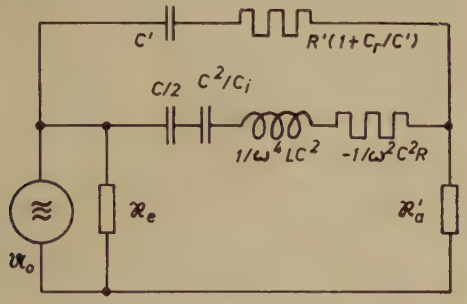


Abb. 5. π-Ersatzschaltbild von Abb. 4

Die oben aufgestellte Abgleichbedingung [2] lautet speziell für die gemäß Sinclair-Schaltung (Abb. 4):

$$\frac{2}{j\omega C} - \frac{1}{\omega^2 C^2}\left(\frac{1}{j\omega L} + \frac{1}{R} + j\omega C_i\right) + \frac{1}{j\omega C'} + R' + \frac{R' C_r}{C'} = 0\,. \qquad [2a]$$

Trennung in Real- und Imaginärteil liefert:

$$R'(1 + C_r/C') - \frac{1}{\omega^2 C^2 R} = 0 \qquad [3]$$

$$C_i + 2C + C^2/C' - \frac{1}{\omega^2 L} = 0\,. \qquad [4]$$

Diese Beziehungen zeigen sich auch anschaulich im π-Ersatzschaltbild (Abb. 5). Man erkennt einen Sperrkreis, dessen Dämpfungswiderstand $R'(1 + C_r/C')$ durch einen gleichgroßen negativen Widerstand aufgehoben wird.

Bei der hier angewendeten Substitutionsmessung schaltet man den Flüssigkeitskondensator C_x parallel zu dem geeichten Kondensator C_i. Man muß also bei Änderung der *DK* der Meßkondensatorfüllung C_i so einstellen, daß die Gesamtkapazität konstant bleibt. Der Leitwert des Meßobjektes $1/R_x = Y_x$ addiert sich zum Leitwert der Spule $1/R$; ein Wiederabgleich kann nach Gleichung [3] mittels C_r erfolgen, ohne daß der C_x-Abgleich hierdurch geändert würde. Somit lassen sich C_x und R_x *unabhängig voneinander* bestimmen zu:

$$C_x = -\Delta C_i\,; \qquad [3a]$$

$$Y_x = \frac{1}{R_x} = \frac{\omega^2 C^2 R'}{C'}\,\Delta C_r. \qquad [4a]$$

2.3 Die Abstimmschärfe

Eine Abschätzung der Abstimmschärfe ist aus dreierlei Gründen notwendig: erstens, um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, mit einem Parallel-*T*-Meßglied eine Präzisionsmessung im vorgesehenen Frequenz-

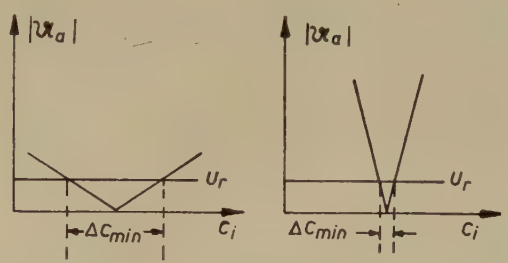


Abb. 6. Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von der Abstimmschärfe

bereich durchzuführen, zweitens zur Bemessung der Verstärkung des Nullindikators und drittens zur Berechnung der Phase zwischen Eingangs- und Ausgangsspannung.

Die erste Frage scheint zunächst überflüssig. Bei entsprechend empfindlicher Anzeige sollte eine Einrichtung, die nicht nur ein Minimum, sondern sogar ein absolutes Spannungsnull im Abgleichpunkt liefert, an sich beliebig kleine Kapazitätsänderungen zu messen gestatten. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die am Ausgang des Meßgliedes nachweisbare Minimalspannung u_0 größer als die am Verstärkereingang stets auftretende Rauschspannung U_r sein muß. Trägt man in die Abstimmkurve, d. h. in die Funktion $U_a = f(C_i)\,u_0$ ein, so ist innerhalb des unter U_r liegenden C_i-Bereiches (Abb. 6) eine Unterscheidung der Kapazitätseinstellung zwischen zwei Grenzen nicht mehr möglich. Je größer die Steilheit der Abstimmkurve ist, um so kleinere Kapazitätsänderungen sind demnach noch meßbar.

Für eine solche Abschätzung, die nur die Größenordnung der Abstimmschärfe liefern soll, mögen einige Vernachlässigungen erlaubt sein.

Es ist zweckmäßig, den Ausgangsstrom des Parallel-*T*-Gliedes $I_a = I + I'$ zu betrachten, der sich additiv

aus den Teilströmen der beiden T-Zweige zusammensetzt. Um wieviel ändert er sich bei einer Änderung von C_i um dC_i bzw. C_r um dC_r? Da jeweils ein T-Glied unverändert bleibt, gilt für $R_a = 0$:

$dI_a = dI$ für Variation von C_i bzw.
$dI_a = dI'$ für Variation von C_r.

Es ist

$$I_a = \frac{U_0}{Z_{12}} + \frac{U_0}{Z'_{12}}$$

und

$$\frac{dI_a}{dC_i} = \frac{dI_a}{dz_{12}} \cdot \frac{dz_{12}}{dC_i} \,. \qquad [5]$$

Mit

$$z_{12} = \frac{2}{j\,\omega\,C} - \frac{1}{\omega^2\,C^2}\left(\frac{1}{j\,\omega\,L} + \frac{1}{R} + j\,\omega\,C_i\right)$$

wird daraus:

$$dI_a = -\frac{U_0}{{z_{12}}^2} \cdot \frac{1}{j\,\omega\,C^2} \cdot dC_i \,. \qquad [6]$$

Angenähert entsteht dieselbe Stromänderung auch in einem gegen z_{12} und z_{23} sehr kleinen Abschlußwiderstand R_a, an dem nun eine Spannung dU_a auftritt. Ändert man C_i um dC_i, so gilt für einen kapazitiven Widerstand $1/j\omega C_a$ (etwa 500 Ohm), wie er im vorliegenden Gerät durch Zuleitungs- und Eingangskapazität des Verstärkers gegeben ist:

$$dU_a = \frac{U_0}{{z_{12}}^2} \cdot \frac{1}{\omega^2\,C^2\,C_a} \cdot dC_i \;(\text{aus } dU_a = R_a\,dI_a) \,.$$

Auf gleiche Weise erhält man für die C_r-Verstimmung mit

$$z'_{12} = \frac{1}{j\,\omega\,C'} + R' + C_r\,\frac{R'}{C'} :$$

$$dU'_a = \frac{U_0}{{z'_{12}}^2} \cdot \frac{R'}{j\,\omega\,C'\,C_a} \cdot d\,C_r \,.$$

Vernachlässigt man ferner den kleinen Realteil von z_{12} ($Re\,(z_{12}) < 1/50\;Im\,(z_{12})$), so ist $z_{12}' \approx 1/j\,\omega\,C'$, und es werden, da im Abgleichfalle ${z_{12}}^2 = {z_{12}'}^2$ ist:

$$dU_a = -\,U_0\,\frac{C'^2}{C^2\,C_a}\,d\,C_i \,, \qquad [7]$$

$$dU'_a = j\,U_0\,\frac{\omega\,C'\,R'}{C_a}\,d\,C_r \,. \qquad [8]$$

Vorwegnehmend sei hier bemerkt, daß diese Abschätzung eine Spannungsänderung von $2\,\mu$V für 10^{-4} pF ergibt, die gegen die Rauschspannung von etwa $1\,\mu$V noch nachweisbar ist. Die Empfindlichkeit des C_r-Abgleichs ist dagegen etwa 100mal geringer.

2.41 Nullanzeige

Zur groben Auffindung der Nullstelle dient eine Abstimmanzeigeröhre. Wird die Eingangswechselspannung mit Niederfrequenz moduliert, so ist ein Feinabgleich der *Tuttle*-Brücke im Lautsprecher leicht akustisch durchzuführen[3]).

Wie bei jeder Brücke muß bei einer solchen Art von Abstimmung die Entscheidung, ob die imaginäre oder die reale Komponente noch verstimmt ist, einem Probieren überlassen bleiben.

Es schien interessant, eine Nullanzeige versuchsweise zu entwickeln, die erkennen läßt, welcher der beiden Abgleiche noch nicht vorliegt.

Das ist mit einer oszillographischen Anzeige möglich.

2.42 Phasenabhängige Nullanzeige

Aus den Beziehungen [7] und [8] geht hervor, daß der Phasenwinkel zwischen Eingangs- und Ausgangsspannung bei Vergrößerung von C_i π, bei Verkleinerung 0 beträgt, desgleichen gilt für $C_r \pm \pi/2$. So liegt der Gedanke nahe, dies zu einer Null-Abgleich-Methode auszunutzen, durch die man eindeutig erkennen kann, welchen der beiden Kondensatoren man ändern muß und in welcher Richtung, um zum Abgleichpunkt zu gelangen.

Nun ist bekanntlich wegen der unterschiedlichen Phasenschiebung, besonders im selektiven Hochfrequenzverstärker, ohne großen apparativen Aufwand die unmittelbare Phasenmessung nur ungenau und schwierig ausführbar, so daß versucht wurde, die im Meßglied entstehenden Phasenänderungen ins Niederfrequenzgebiet zu übertragen und dort zu messen.

Zu diesem Zwecke wurde der *HF*-Generator (Frequenz F) mit einer Niederfrequenzspannung moduliert (f). Dadurch entstehen außer der Trägerfrequenz F zwei Seitenfrequenzen $(F + f)$ und $(F - f)$. Ist das Parallel-T-Glied für die Trägerfrequenz abgeglichen, so werden wegen der Frequenzabhängigkeit des Abgleichs nur noch die Seitenfrequenzen durchgelassen [3], und zwar mit nahezu vom Abgleich unabhängiger Phase. Durch eine einfache Abschätzung läßt sich zeigen, daß die höhere Seitenfrequenz $(F + f)$ gleichphasig, die niedrigere $(F - f)$ gegenphasig zur Eingangsspannung auftritt. Ihre Amplituden sind um den Faktor a verkleinert, der von der Frequenzabstimmschärfe und der Frequenzabweichung abhängt. Lautet die Gleichung der Generatorenspannung:

$$U = u\,(1 + m\cos\omega\,t)\cos\Omega\,t$$

$$= u\cos\Omega\,t + u\,\frac{m}{2}\,[\cos(\Omega+\omega)t + \cos(\Omega-\omega)t] \,, \qquad [9]$$

so gilt im Abgleichfalle:

$$U_1 = a \cdot u \cdot \frac{m}{2}\,[\cos(\Omega+\omega)\,t - \cos(\Omega-\omega)\,t]$$

$$= a \cdot u \cdot m \cdot \sin\Omega\,t \cdot \sin\omega\,t \,. \qquad [10]$$

[3]) Wie sich später gezeigt hat, kann sogar die Fremdmodulation des Meßgenerators entfallen, da dessen Eigenmodulation in Form des Rauschens schon genügt, um den akustischen Feinabgleich einwandfrei durchzuführen.

Durch die Gleichrichtung entsteht daraus eine Spannung der Frequenz $2f$. (Diese ist nicht sinusförmig, sondern hat die Form $|\sin \omega t|$, da die beiden *HF*-Spannungen, die sich überlagern, gleich groß sind[1].)

Verstimmt man C_i um ΔC_i, so bewirkt dies nach [7] eine Änderung der Amplitude um $\Delta U_a = -ub\,\Delta C_i$ (der Faktor b enthält die Gerätekonstanten), und zwar werden auch die beiden Seitenfrequenzspannungen in gleicher Weise geändert, da ja einer Vergrößerung von C_i eine Verkleinerung der Sperrfrequenz des Parallel-T-Gliedes entspricht und somit die Spannung der höheren Seitenfrequenz erhöht, die der niedrigeren erniedrigt wird. Man erhält also in diesem Falle:

$$U_2 = u\,b\,\Delta C_i \cos \Omega t + u\left[a \cdot \frac{m}{2} + \Delta C_i b\right] \cos(\Omega + \omega)t$$
$$- u\left[a \cdot \frac{m}{2} - \Delta C_i\, b\right] \cos(\Omega - \omega)\, t$$
$$U_2 = U_1 - u\,b\,\Delta C_i\,(1 + m \cos \omega\, t) \cos \Omega\, t\,. \qquad [11]$$

Nach der Gleichrichtung entsteht daraus eine Niederfrequenzspannung, die sich aus der Schwebungsspannung ($2f$) und einer Spannung (f), die ΔC_i proportional ist, zusammensetzt. Diese ist in Phase mit der Modulationsspannung.

Ändert man dagegen C_r um ΔC_r, so bewirkt dies nur eine Dämpfungsänderung und keine Verschiebung der Sperrfrequenz des Parallel-T-Gliedes, so daß nur der Träger gemäß [8] um $\pi/2$ phasenverschoben ($\Delta U_a = j\,uc\,\Delta C_r$) zusätzlich auftritt.

$(\cos \Omega t \rightarrow \sin \Omega t\,!)$

$$U_3 = U_1 - u\,c\,\Delta C_r \sin \Omega\, t$$
$$= a \cdot u \cdot m \cdot \sin \Omega\, t \cdot \sin \omega\, t - u \cdot c \cdot \Delta C_r \cdot \sin \Omega\, t\,. \qquad [12]$$

Diese Spannung kann man auseinandernehmen in eine Trägerfrequenzspannung mit den beiden Seitenfrequenzspannungen halber Amplitude, die nach der Gleichrichtung die Grund-Niederfrequenz ergeben, und einen Rest, der die auftretende Oberwelle beschreibt:

$$U_3 = -u\,c\,\Delta C_r\,(1 - \sin \omega\, t) \sin \Omega\, t$$
$$- u\,(a\,m + b\,\Delta C_r) \sin \Omega\, t \sin \omega\, t\,. \qquad [12a]$$

Hiernach entsteht durch die Gleichrichtung eine Niederfrequenzspannung, die gegen die Modulationsspannung um $\pi/2$ phasenverschoben und proportional ΔC_r ist.

Legt man die vom Gleichrichter gelieferte Niederfrequenzspannung an die Senkrecht-Platten eines Kathodenstrahloszillographen, während man die Waagerechtplatten mit der um $-\pi/2$ phasenverschobenen Modulationsspannung verbindet, so erhält man im abgestimmten Falle eine *Lissajous*-Figur, die der Gleichung

$$x = A \sin \omega\, t \quad y = D\,|\sin \omega\, t| \qquad [13]$$

genügt. Im verstimmten Falle entstehen Abb. 7 b bzw. Abb. 7 c gemäß der Gleichung:

$$x = A \sin \omega t \quad y = D\,|\sin \omega t| + B \cos \omega t + C \sin \omega t, \qquad [14]$$

worin B und C der Verstimmung von C_i bzw. C_r proportional ist. Leider kann man aus Abb. 7 b nicht entnehmen, ob C_i positiv oder negativ ist, da Hin- und Rücklauf des Elektrodenstrahls nicht unterschieden sind. Doch läßt sich auch dies durch Überlagerung der Modulationsspannung mit ihrer 3. Harmonischen beheben (Abb. 7).

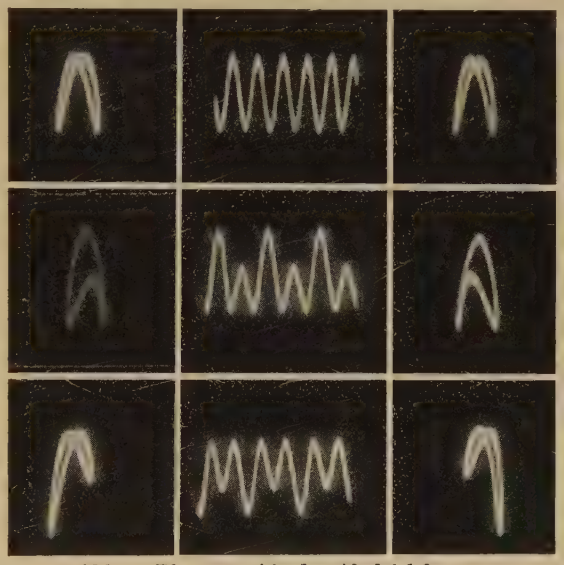


Abb. 7. Photographie der Abgleichfiguren

a)		$\Delta C_i = 0$;	$\Delta C_r = 0$
b)	links	$\Delta C_i < 0$;	$\Delta C_r = 0$
	rechts	$\Delta C_i > 0$;	$\Delta C_r = 0$
c)	links	$\Delta C_i = 0$;	$\Delta C_r < 0$
	rechts	$\Delta C_i = 0$;	$\Delta C_r > 0$

Zum Abgleich muß man also die beiden Maxima der *Lissajous*-Figur durch Einstellen von C_i, die Minima durch Einstellen von C_r auf gleiche Höhe bringen.

Wie die Versuche zeigten, ist diese Abgleichmethode 5- bis 10mal empfindlicher als die akustische, selbst wenn man bei dieser den recht scharfen Tonübergang von der Grundfrequenz f zu der Harmonischen $2f$ beobachtet.

3. Fehlerbetrachtung

Aus der Nullbedingung für den Imaginärteil, der hier nur in Betracht kommt

$$C_i + C_x + 2\,C + \frac{C^2}{C'} - \frac{1}{\omega^2 L} = 0\,, \qquad [4]$$

lassen sich die Größen erkennen, deren Veränderung einen Fehler in der Bestimmung von C_x und damit der DK verursachen können. Durch Differenzieren von [4] erhält man:

$$-dC_x = dC_i + 2\left(1 + \frac{C}{C'}\right) dC - \left(\frac{C}{C'}\right)^2 dC' + \frac{1}{\omega^2 L}\left(2\frac{d\omega}{\omega} + \frac{dL}{L}\right). \quad [15]$$

Außerdem treten noch zusätzlich systematische Fehler auf, die durch Leitungsinduktivitäten, -kapazitäten und -widerstände im Meßglied verursacht werden. Ein Schaltbild unter ihrer Berücksichtigung zeigt Abb. 8. Der Übersichtlichkeit halber sind solche Schaltelemente nicht eingezeichnet, deren Wirkung nur den Realteil, der hier weniger interessiert, beeinflußt.

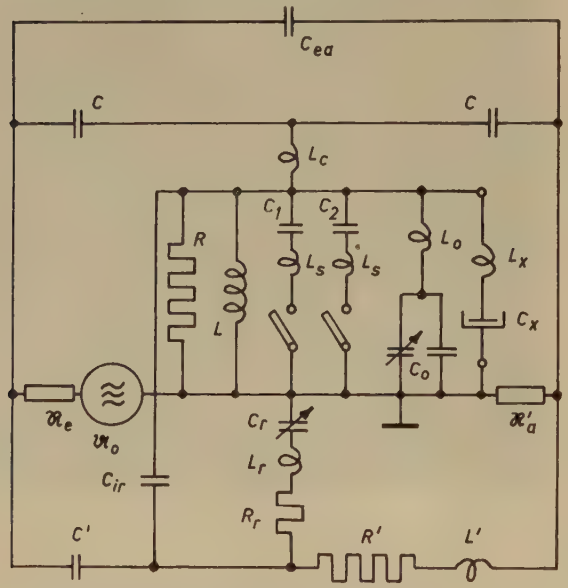


Abb. 8. Schaltbild des Parallel-T-Gliedes unter Berücksichtigung der Leitungswirk- und -blindwiderstände

Sämtliche Schaltkapazitäten außer C_{rt} und C_{ea} liegen parallel zum Eingang, Ausgang oder zu einem der Kondensatoren des Parallel-T-Gliedes. Entweder stören sie gar nicht oder gehen mit in die Eichung ein. Nur eine Veränderung ihrer Werte könnte zu Fehlern führen. C_{rt} und C_{ea} lassen sich durch sorgfältige Abschirmung vermeiden. Es ist beim Aufbau darauf zu achten, daß ein C_{ea} nicht außerhalb des Gerätes auftritt (dieselbe Forderung wie bei jeder Brücke, nämlich direkte Streuung vom Generator auf den Ausgang der Brücke, den Indikator).

Die Induktivitäten fallen dann mit in die Eichung, wenn sie in Reihe zu nicht variablen Kondensatoren liegen, da sie bekanntlich diese wegen der konstanten Meßfrequenz nur um

$$\frac{1}{j\omega C_g} = \frac{1}{j\omega C_w} + j\omega L_z \text{ (wenn } C_g - C_w \ll C_w \text{ ist)}$$

$$C_g - C_w = \omega^2 L_z C\,\omega^2 = \text{const}. \quad [16]$$

vergrößern (Abb. 9). Darunter fallen L_c und L_s, die Schalterinduktivitäten.

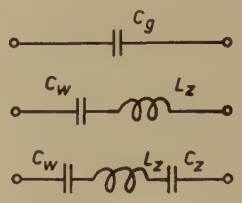


Abb. 9. Kompensation der Leitungsinduktivitäten

Bei variablen Kondensatoren sind diese Werte nicht mehr konstant. Doch läßt sich die Kapazitätverfälschung jeweils durch einen richtig bemessenen Festkondensator wieder ausgleichen. Für die Reihenschaltung ergibt sich als resultierender Widerstand:

$$\frac{1}{j\omega C_g} = \frac{1}{j\omega C_w} + j\omega L_z + \frac{1}{j\omega C_z}. \quad [17]$$

Soll $C_g = C_w$ sein, so muß

$$j\omega L_z + \frac{1}{j\omega C_z} = 0$$

sein, das heißt

$$C_z = \frac{1}{\omega^2 L_z}. \quad [17a]$$

Dieses Verfahren wird zur Kompensation von L_x angewendet. Die Leitungsinduktivität L_0 zum Drehkondensator C_0 beeinträchtigt dessen Linearität und kann in deren Eichung mit einbezogen werden.

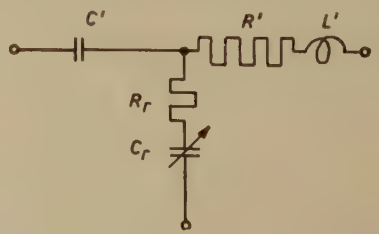


Abb. 10. Ersatzschaltbild des Resistanz-T-Gliedes

So wären jetzt nur noch die Fehler des Resistanz-T-Gliedes T' zu behandeln. Abb. 10 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus Abb. 8. Für den Abgleich ist nach [1] der Längswiderstand der π-Ersatz-Schaltung

maßgebend. Dieser beträgt:

$$z'_{13} = z'_{10} + z'_{30} + \frac{z'_{10}\, z'_{20}}{z'_{30}}$$

$$= \frac{1}{j\omega C'} + R' + j\omega L' + \frac{\dfrac{R'}{j\omega C'} + \dfrac{L'}{C'}}{\dfrac{1}{j\omega C_r} + R_r}\,.$$

Rechnet man dies durch, so erhält man unter Vernachlässigung von quadratischen Gliedern in den Fehlergrößen eine Gleichung für die scheinbare Änderung der Kapazität C', nämlich

$$\Delta C' = \omega^2 C' (L' C' + L' C_r - R' R_r C_r^2)\,. \quad [18]$$

C_r setzt sich zusammen aus dem konstanten C_{r0}, das den Verlust der Spule kompensiert, und dem für den Dämpfungsabgleich der Meßsubstanz notwendigen C_{ra}:

$$\Delta C' = \omega^2 C' (L' C' + L' C_{r0} - R' R_r C_{r0}^2)$$
$$+ \omega^2 C' (L' C_{ra} - 2 R' R_r C_{r0} C_{ra} + R' R_r C_{ra}^2)\,. \quad [18a]$$

Die erste Klammer ist vom Abgleich unabhängig und beeinflußt daher Differenzmessungen der DK nicht. Durch Einsetzung der Werte läßt sich zeigen, daß das dritte Glied der zweiten Klammer gegen die anderen beiden vernachlässigbar klein ist; es erzeugt erst bei Leitfähigkeiten der Größenordnung 1 $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ einen Fehler von 10^{-5} in der DK. Der Einfluß der anderen beiden Glieder auf die DK läßt sich folgendermaßen beschreiben: es ist die in die Messung eingehende Änderung von C':

$$\Delta C' = \omega^2 C' (L' - 2 R' R_r C_{r0})\, C_{ra} \quad [18b]$$

und nach [15]:

$$\Delta C_x = \left(\frac{C}{C'}\right)^2 \Delta C'\,,$$

somit

$$\Delta C_x = \frac{\omega^2 C^2}{C'} (L' - 2 R' R_r C_{r0})\, C_{ra}\,.$$

Andererseits ist gemäß [4a]

$$C_{ra} = Y_x \frac{C'}{\omega^2 C^2 R'}\,,$$

also

$$\Delta C_x = Y_x \left(\frac{L'}{R'} - 2 R_r C_{r0}\right). \quad [20]$$

Y_x hängt aber mit der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Leerkapazität des Meßkondensators C_{x0} zusammen durch

$$C_{x0} = \varepsilon_0 \frac{F}{d}$$

$$Y_x = \varkappa \frac{F}{d} = \frac{\varkappa}{\varepsilon_0} C_{x0}\,.$$

also wird

$$\frac{\Delta C_x}{C_{x0}} = \Delta\varepsilon = \left(\frac{L'}{R'} - 2 R_r C_{r0}\right) \frac{\varkappa}{\varepsilon_0} = k \cdot \varkappa\,. \quad [21]$$

Dies ist also das Korrekturglied, das auf Grund der Leitungsinduktivitäten und -widerstände zu der gemessenen DK hinzugefügt werden muß, um die wahre DK zu erhalten. Es hängt also davon ab, wie die Größen L', R', R_r und l_{r0} praktisch gestaltet werden können, und es entfällt für Flüssigkeiten mit $\varkappa = 0$. Die quantitative Diskussion folgt unter 5.15.

Da [15] auch die Frequenz enthält, muß durch Stabilisierung der Speisespannungen, Temperaturkompensation usw. dafür gesorgt werden, daß die Frequenz des Senders sich möglichst wenig ($< 10^{-6}$) ändert.

Die Konstanz der übrigen Größen C_t, C_x, C und L muß durch stabilen Aufbau und Temperierung des Meßgliedes eingehalten werden.

4. Konstruktion und Anordnung der Meß- und Hilfsgeräte

Um die Baueinheiten der Apparatur gegebenenfalls noch anderweitig verwenden zu können, wurden die Geräte einzeln auf einem Arbeitstisch aufgestellt und durch Kabel miteinander verbunden. Diese Bauweise

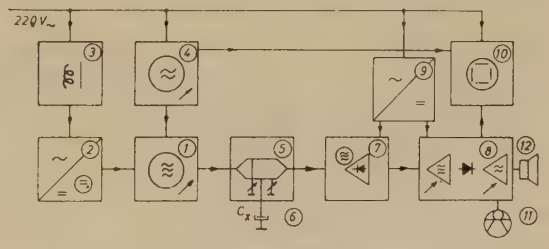


Abb. 11. Blockschaltbild des DK-Meßapparatur

bringt außer der ausreichenden Wärmeabführung noch den Vorteil, eventuell auftretende Störungen leichter beheben zu können, und bewirkt eine gute Entkopplung zwischen Generator und Verstärker (kleines C_{ea}). Ein vollständiges Blockschaltbild zeigt Abb. 11.

4.1 Der Generator

Sämtliche Geräte sind zum Anschluß an das 220-Volt-Wechselstromnetz bestimmt. Zur Vermeidung von Frequenzänderungen wurden Anoden- und Heizspannung des HF-Generators stabilisiert.

Zu diesem Zweck wurde dem Netzanschlußgerät ein magnetischer Spannungskonstanthalter vorgeschaltet, der eine Konstanz seiner Ausgangsspannung auf 1% bei einer Netzspannungsschwankung um 10% bewirkt. Nach der Gleichrichtung wird die Anodenspannung in einem Glimmröhrenstabilisator, dessen Strom durch

einen Eisenwasserstoffwiderstand konstant gehalten wird, stabilisiert. Der Heizstrom wird gleichgerichtet und durch einen Eisenwasserstoffwiderstand geregelt; die Heizspannung kann zudem noch durch eine Pufferbatterie auf gleicher Höhe gehalten werden.

Der Generator besteht aus einer Steuer- und einer Leistungsstufe. In der verwendeten *Heegener*-Schaltung arbeitet der Schwingquarz in der stabileren Reihenresonanz; die Amplituden- und Phasenanpassung an Gitter und Anode der Röhre wird durch zwei abgestimmte Kreise vermittelt. Die Temperaturkoeffizienten dieser Kreise wurden durch Versuche bestimmt und durch Verwendung von Kondensatoren mit negativen Temperaturkoeffizienten und Abgleichkondensatoren mit positiven Temperaturkoeffizienten weitgehend kompensiert. Außerdem ist der Quarz in der Nähe des Gehäusebodens montiert, welcher durch eine untergelegte hohle Metallplatte, die von Thermostatenflüssigkeit durchflossen wird, auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die Leistungsstufe ist rückwirkungsarm über einen kleinen Kondensator an den Oszillator gekoppelt. Um eine hinreichend große Ausgangsleistung bei kleinem Oberwellengehalt zu erhalten, wird ein abgestimmter Schwingkreis als Außenwiderstand verwendet; die Verstimmung durch den Verbraucher kann durch einen Drehkondensator rückgängig gemacht werden. Die Ausgangsspannung kann durch einen Stufentransformator und außerdem durch Wahl der Anodengleichspannung geregelt werden.

Die niederfrequente Modulationsspannung wird in einem *RC*-Generator erzeugt und über einen Tiefpaß der Kathode der Endröhre zugeführt. Dieser Tiefpaß verhindert ein Austreten der *HF*-Spannung in die Modulationsleitung. Die günstigste Niederfrequenz wurde durch Versuche ermittelt (5 kHz).

Als Generator und ebenso als Ausgangsverstärker kann naturgemäß auch jedes handelsübliche Gerät Verwendung finden, das den Bedingungen, insbesondere hinsichtlich Frequenzkonstanz, genügt.

Wesentlich ist jedoch der stabile Aufbau des eigentlichen Brückenteiles.

4.2 Aufbau des Parallel-T-Meßgliedes

Da schon kleinste Kapazitätsänderungen (10^{-4} pF) die erreichbare Genauigkeit der Messung beeinträchtigen, ist ein mechanisch möglichst stabiler Aufbau unbedingt empfehlenswert.

So wurde das Gerät in ein Gehäuse aus 5 mm starken Aluminiumplatten eingebaut, die an allen Kanten mit 3 mm starken, 30 mm breiten Messingwinkeln durch Schrauben in je 40 mm Entfernung verbunden sind.

Das fast kubische Gehäuse hat die Maße 330 × 330 × 260 mm. Die Wahl der Größe der Schaltelemente ist durch die Meßfrequenz, den geforderten *DK*- und Verlustwinkelmeßbereich und die Forderung möglichst großer Abstimmschärfe für C_i [7] bedingt. Letztere verlangt bei gegebenem C_a ein möglichst großes Verhältnis C'/C. Durch ein großes C' wird andererseits der Verlustwinkel-Meßbereich wegen $(1 + C_r/C')$ eingeschränkt. Kleines C bedingt großes R' [3] und dadurch großes L'; deshalb sollte R' 50 Ohm nicht übersteigen. Die Größe von L ist im wesentlichen durch C_{x_0}, multipliziert mit der höchsten zu messenden *DK*, gegeben. Sie beträgt unter Berücksichtigung der Schaltkapazität etwa 15 μH. Daraus und aus den anderen Bedingungen lassen sich die günstigsten Werte der anderen Schaltelemente festlegen:

Die Größe der Schaltelemente:

$C_i + C_x = 80$ pF
$C_{\text{Schalt}} = 70$ pF
$C_r = 30 + 120$ pF
$C = 6{,}1$ pF
$C' = 1{,}7$ pF
$L = 15{,}3\ \mu$H
$f = 5{,}0$ kHz
$F = 3{,}0$ MHz
$R' = 25$ Ohm

Abb. 12 gibt die Schaltung dazu.

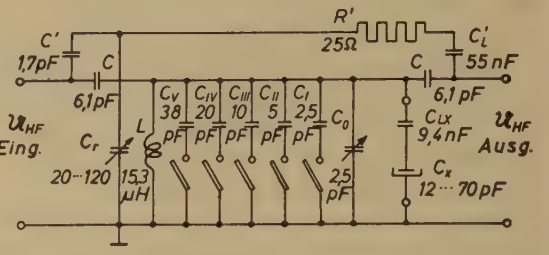


Abb. 12. Ausgeführte Schaltung des Parallel-*T*-Gliedes

Temperaturänderungen und -differenzen verursachen ebenfalls Änderungen in den Größen und gegenseitigen Lagerungen der Schaltelemente. Darum ist eine temperaturkonstante Aufstellung, möglichst mit konstanter Luftfeuchtigkeit, empfehlenswert.

4.22 Die Konstruktion der Einzelteile

Die Kapazitäts-Normalien bestehen aus einem Präzisions-Drehkondensator C_0, dessen Variationsbereich von 2,5 pF in 25000 Teilen ablesbar ist, und aus 5 Festkondensatoren ($C_I \ldots C_V$) von 2,5, 5, 10, 20 und 40 pF Kapazität, die einzeln oder in Gruppen zugeschaltet werden können und so einen Gesamtmeßbereich von 80 pF ergeben.

Diesen Teilen und ihrem exakten Aufbau kommt als eigentlicher Meßkondensator neben der Flüssigkeitszelle die Hauptbedeutung zu. Insbesondere der Präzisionskondensator C_0 muß elektrisch und mechanisch gut durchkonstruiert sein. Bei ihm wird die Forderung nach reproduzierbarer Einstellung mit mechanischer Stabilität und Fehlen jeden toten Ganges verlangt. Außerdem sollte die Abweichung von der Linearität zwischen Kapazität und Anzeige möglichst gering sein.

Deshalb wurde er als ein Zylinderkondensator entwickelt, dessen Innenzylinder durch Mikrometerschraube in der Achsrichtung verschoben werden kann. Abb. 13 zeigt seine Konstruktion. Eine ähnliche Konstruktion wurde erstmals von *Chr. Schmelzer*[1]) angegeben und mit Erfolg angewendet.

[1]) Vgl. Diplom-Arbeit *G. Buhmann* (Heidelberg 1950).

Die Arbeitsweise ist folgende: Im Meßzylinder (**1**) gleitet möglichst ohne Spiel ein Kolben (**2**), der durch die Mikrometerschraube (**3**) in axialer Richtung verschiebbar ist. Auf ihrer Achse sitzt fest der Überwurf (**6**), der über das Druckkugellager (**20**) zwar den Zug, nicht aber die Drehung der Mikrometerschraube auf den fest mit dem Kolben (**2**) verbundenen Innenzylinder (**11**) übermittelt. Dazwischen liegt die Schraubendruckfeder (**19**), die den Kolben (**2**) von dem Hohlkörper (**5**) wegzudrücken versucht. Dieser ist fest mit der Stirnplatte

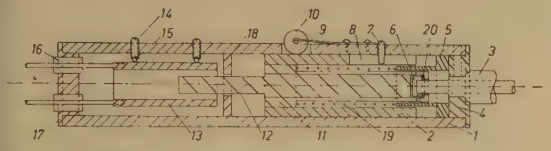


Abb. 13. Konstruktion des Präzisionskondensators

(**4**) verbunden, in welche die Mikrometerschraube eingepaßt ist. Eine Drehung des Kolbens wird durch eine Führungsnute verhindert, in die ein federnd geschlitzter Stift (**7**) faßt, während ein eventuell vorhandenes restliches Spiel des Kolbens im Außenzylinder (**1**) dadurch unschädlich gemacht wird, daß die Blattfeder (**9**) über das Rädchen (**10**) den Kolben an die gegenüberliegende Zylinderwand drückt. Auf diese Weise wird jeder tote Gang des Kolbens bei einer Drehung der Mikrometerschraube vermieden. Im Innern des Kolbens (**2**) sitzt der Zylinder (**12**), dessen Hinterende in den durch 6 Quarzkugeln isolierten Hohlzylinder (**13**) ragt, der den zweiten Belag des Kondensators bildet. Mit den Feingewindeschrauben (**14**) kann der Zylinder zentriert werden. Zur Verkleinerung der Induktivität sind vier starke Anschlußdrähte mittels Isolierbuchsen durch die hintere Stirnwand geführt worden. Auf den Drehkopf der Mikrometerschraube wurde eine in 500 Teile geteilte Scheibe gesetzt, die eine Ablesung auf $^1/_{1000}$ mm, das heißt auf 10^{-4} pF gestattet.

Die Stufenkondensatoren wurden als Topfkondensatoren ausgebildet.

In einem zylindrischen Mantel sind – durch je 6 Quarzkugeln isoliert – je nach Kapazität eine oder mehrere in Abständen zusammengeschraubte Messingscheiben befestigt (Abb. 14). In die Zwischenräume ragen von außen Messingringe, die mit dem Topf den anderen Beleg des Kondensators bilden. In die Öffnung im Deckel wird die Schalterstange eingeführt. Die fünf Kondensatoren sind auf einer gemeinsamen Grundplatte montiert, die – durch Polystyrolblöcke (16 mm dick) isoliert – stabil im Gerät befestigt ist. Die Schalter verbinden den inneren Teil der Kondensatoren mit dem geerdeten Gehäuse. Sie bestehen aus Messingröhren, in denen sich eingeriebene Rundstäbe aus Silberstahl in axialer Richtung verschieben lassen; eine Drehung wird durch eine Längsnut mit Federstift verhindert. Am Unterende tragen die Rundstäbe durch Messingbuchsen geführte Platinstifte, die durch kleine Schraubenfedern nach unten gedrückt werden, um dort den Kontakt zu den Platinblechen im Innern des Kondensators zu schließen. Der untere Endpunkt der Schalterbewegung ist dann erreicht, wenn der justierbare Handgriff auf die Befestigungsmutter des Schalters stößt. Der obere Endpunkt wird durch eine bajonettverschlußartige Umbiegung der Führungsnute definiert. Diese Konstruktion des Schalters verhindert durch den konstanten kleinen Kontaktdruck ein Verbiegen der Kondensatorplatten bei guter Reproduzierbarkeit der Kapazität. Man hat bei diesen Schaltern zu beachten, daß die Zu- und Abschaltung reproduzierbar auf 10^{-4} pF und auf einen Übergangswiderstand, konstant auf 10^{-2} Ohm, sein muß. Deshalb soll beim Betätigen der Stufenschalter stets der Hochfrequenzgenerator ausgeschaltet werden, um eine Veränderung der Kontaktoberfläche durch Funkenbildung usw. zu vermeiden. Der Betriebssicherheit der Schalter kommt bei großen Kapazitätsdifferenzen eine wesentliche Bedeutung zu. Man sollte bei kleinen DK-Differenzen den Variationsbereich zweckmäßig so legen, daß die Schalter nicht betätigt werden müssen.

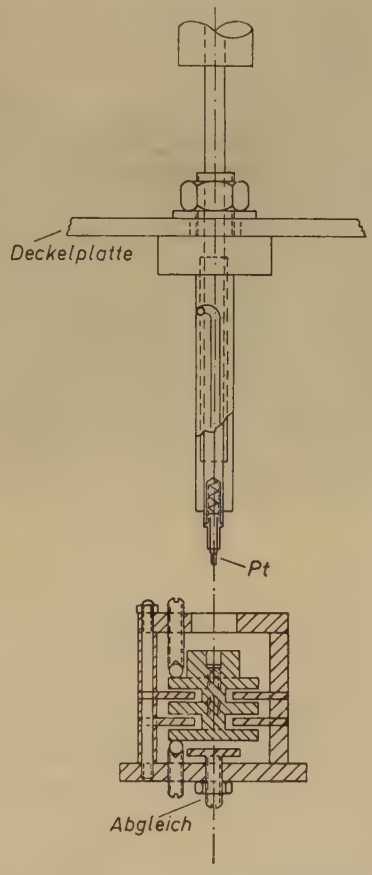


Abb. 14. Konstruktion der Festkondensatoren und Stufenschalter

Die Schaltelemente C, C', R' sind in einer Einheit auf einer abnehmbaren Zwischenwand montiert. C und C' sind auf Calit-Rundstäben befestigte Scheibenkondensatoren von 40 mm ⌀. R' wurde zur Verringerung der Selbstinduktivität L' aus acht kurzen ungewendelten Schichtwiderständen durch Parallelschaltung zusammengesetzt.

Die Induktivität L besteht aus einer einlagigen Zylinderspule aus 1 mm starkem, versilbertem Draht, der auf einen Quarzgutkörper von etwa 70 mm gewickelt ist. Ihr Wert muß, wie der der Kondensatoren, auf 10^{-5} konstant sein.

Der Drehkondensator C_r besitzt versilberte Platten und ist ebenfalls quarzisoliert. Der Antrieb ist 100fach untersetzt und trägt eine 180teilige Skala. Die Eichung dieses Kondensators ist nicht so wesentlich wie die des Präzisionsdrehkondensators C_0, es sei denn, daß man auch den Verlustwinkel exakt erfassen will.

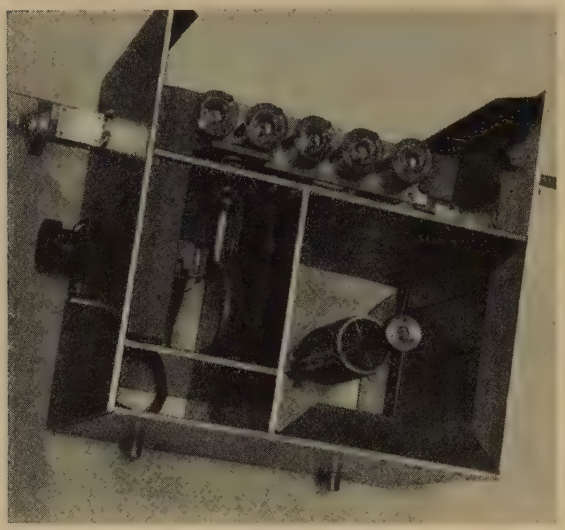


Abb. 15. Aufbau des Gerätes

Der innere Aufbau des Gerätes ist aus Abb. 15 ersichtlich. Um die Verluste der Spule niedrig zu halten, wurde sie in eine große Kammer eingebaut. In dem langen Teil befinden sich die Stufenkondensatoren und der Präzisionskondensator, ferner die Anschlußbuchse für den Flüssigkeitskondensator. Die Schalter sind am Deckel befestigt. An der Zwischenwand zur dritten Kammer, die C_r enthält, ist die Baueinheit C, C' und R' befestigt. Eingangs- und Ausgangsleitung sind durch Bleirohr abgeschirmt. Alle empfindlichen Schaltverbindungen wurden zur Verringerung der Selbstinduktivität aus mindestens 20 mm breiten Kupferbändern gebildet.

Der Flüssigkeitskondensator ist mittels Koaxialstecker mit dem Gerät verbunden und mit zwei Bolzen an der Außenwand des Gerätes festgeschraubt. Es fand zunächst der bekannte Zylinderkondensator aus Glas, Konstruktion nach *Henriquez*, käuflich bei *Kipp & Zonen*, Holland, Verwendung.

Zwei konzentrische Glaszylinder sind oben und unten miteinander verschmolzen. Der äußere Zylinder ist innen, der innere außen platiniert. Zwei eingeschmolzene Drähte stellen die Verbindung zum Gerät her. Die Meßsubstanz wird von unten durch eine *u*-förmig gebogene Glaskapillare eingefüllt; oben ist eine Überlaufkapillare angeschmolzen. Das Füllvolumen beträgt 2,65 cm³, die Leerkapazität etwa 12 pF. Ein Temperiermantel umgibt das System vollständig. Er ist so weit mit Paraffinöl gefüllt, daß dieses den Kondensator umspült. Das Öl wird durch einen rotierenden Rührer gut durchmischt. Diese Konstruktion des Flüssigkeits-Kondensators hat gegenüber anderen möglichen eine Reihe wesentlicher Vorteile. Ein sehr wichtiger ist die rasche Temperatureinstellung und das extrem geringe Flüssigkeitsvolumen, das auch die Untersuchung seltener Substanzen erlaubt. Wir mußten jedoch inzwischen feststellen, daß die Konstruktion des *Kipp & Zonen*-Kondensators auch gewisse Nachteile aufweist, vor allem bei Temperaturvariation. (Dabei stört unter anderem die thermische Nachwirkung des Glases).

4.3 Der Verstärker

Der Hochfrequenzverstärker wurde zweistufig mit drei abstimmbaren Kreisen für ein Frequenzgebiet von 0,5 bis 10 MHz, das in vier Bereiche unterteilt ist, vorgesehen[4]). Die Verstärkung ist durch Änderung der Gittergleichspannung der ersten Röhre regelbar. Die gleichgerichtete Ausgangsspannung steuert die Abstimmanzeigeröhre. Da die Verstärkung bei 3 MHz wegen der mit steigender Frequenz fallenden Schwingkreisgüte nicht ausreicht, wurde ein Überlagerungsvorsatz vorgeschaltet, der die Ausgangsspannung des Parallel-*T*-Meßgliedes nach Vorverstärkung in eine Frequenz von etwa 1 MHz umformt. So wurde die Gesamtempfindlichkeit bis zur Begrenzung durch das Rauschen erhöht. Ein zweistufiger Niederfrequenzverstärker speist den Oszillographen.

5. Fehlermessung und Eichung des Gerätes

Wie aus der Fehlerbetrachtung (3) hervorgeht, rufen folgende Schaltelemente noch Meßfehler für C_x hervor:

1. der *HF*-Generator durch Frequenzabweichung,
2. der Präzisionskondensator durch Nichtlinearität,
3. die Stufenkondensatoren wegen der Schalterkapazitäten,
4. die Leitungsinduktivitäten zum Flüssigkeitskondensator,
6. die Induktivität des Widerstandes R',
6. der Leitungswiderstand zum Drehkondensator C_r und
7. sämtliche Einzelteile durch thermische Variation ihrer Werte.

Außerdem können bei der Eichung des Kondensators noch vom Gerät als solchem unabhängige Unsicherheiten auftreten, z. B. hinsichtlich der Reinheit der Eichsubstanzen.

5.1 Der Einfluß der einzelnen Fehlerquellen

5.11 Die Generatorfrequenz

hängt im wesentlichen von vier Größen ab: Anodenspannung, Heizspannung, Belastung und Temperatur. Die Frequenzänderungen

[4]) Dies geschah, um ihn an anderer Stelle ebenfalls verwenden zu können.

wurden nach der Schwebungsmethode durch Vergleich mit der dritten Harmonischen eines 1 MHz-Eich-Oszillators (Philips GM 2885) und einem Niederfrequenz-Generator oszillographisch bestimmt.

Die Meßresultate für Heiz- und Anodenspannungsabhängigkeit zeigt Abb. 16. Danach würde eine Speisespannungsschwankung von 10% eine Frequenzänderung um 1,3 Hz verursachen. Nach Anwendung der beschriebenen Stabilisierungsmaßnahmen war dieser Einfluß nicht mehr zu erkennen (Abb. 17).

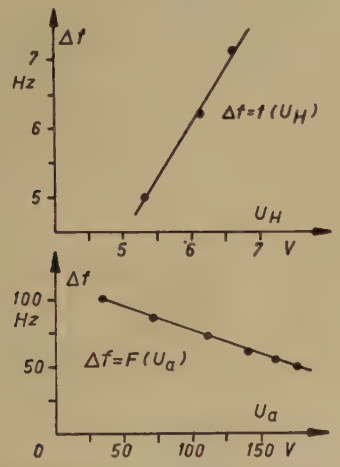


Abb. 16. Abhängigkeit der Generatorfrequenz von Heiz- und Anodenspannung

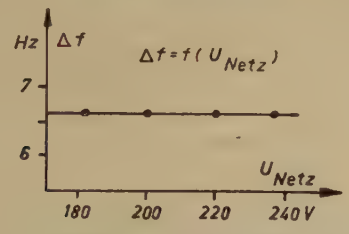


Abb. 17. Wirkung der Spannungsstabilisierung

Die Belastung durch das Parallel-T-Glied ist wegen der kleinen Kondensatoren C und C' sehr gering und bleibt während der Messung konstant. Daher kann ihr Einfluß vernachlässigt werden.

Die Temperaturabhängigkeit wurde überprüft, indem der Boden des *HF*-Generators, in dessen Nähe Quarz und Schwingkreis angeordnet sind, intensiv mit einer Infrarotlampe bestrahlt wurde. Die dabei beobachtete Zeitabhängigkeit der Frequenzabweichung ist ein Maß für die Temperaturkoeffizienten (Abb. 18). Die zweite Kurve zeigt die Wirkung der Kompensation durch Einbau von Kondensatoren mit positiven Temperaturkoeffizienten geeigneter Größe. Nach einer kurzen Einstellzeit, die durch die verschiedene Erwärmung der Einzelteile bedingt ist, wird die Senderfrequenz auf 5 Hz bei einer geschätzten Temperaturerhöhung von 40°C konstant. Die temperierte Bodenplatte bewirkt nach etwa dreistündiger Einschaltung des Gerätes ein konstantes Temperaturgefälle, das sich um höchstens 2°C ändert.

Somit ist die gesamte Frequenzkonstanz:

$$F = F_0 \pm 10^{-7} = F_0 \pm 0{,}25 \text{ Hz}\,.$$

Da kein entsprechendes Vergleichsnormal zur Verfügung stand, wurde die Konstanz zusammen mit der zeitlichen Konstanz des Meßgliedes, das auf 0,2°C mittels Thermostaten temperiert wurde, überprüft. Abb. 19 zeigt das Ergebnis. Beide Abweichungen ergeben zusammen einen Kapazitätsfehler von $2 \cdot 10^{-4}$ pF in zwei Stunden, das bedeutet für die normale Meßzeit zur DK-Bestimmung (1/2 h)[5]) einen DK-Fehler von maximal 10^{-5}, da die Leerkapazität 12 pF beträgt.

5.12 Die Linearität des Präzisionskondensators

wurde in üblicher Weise derart überprüft, daß durch einen kleinen Festkondensator (etwa 0,1 pF, definiert sicher auf 10^{-4} pF) der Präzisionskondensator in Kapazitäts-

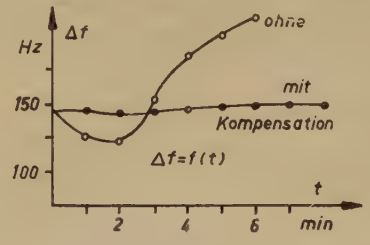


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der Generatorfrefrequenz ohne und mit Kompensation

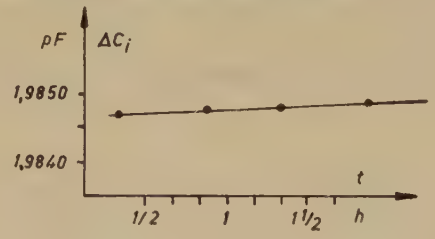


Abb. 19. Zeitliche Konstanz der Apparatur

stufen abgetastet wurde. Solche Messungen wurden an 22 verschiedenen Stellen der Skala je 10mal durchgeführt und die Summen der Abweichungen von den Mittelwerten der Kapazitätsänderungen gebildet. Diese ergeben – gegen die Skalenteilung aufgetragen – den Unterschied zwischen dem Kapazitätswert bei vollständiger Linearität und dem gemessenen Wert, also die Eichkurve (Abb. 20). Um den Temperaturgang des Hilfskondensators zu bestimmen und auszuschließen, wurden die Messungen in gleichen Zeitintervallen durchgeführt. Die größte gemessene Abweichung von der Linearität beträgt etwa ein Promille, das entspricht etwa 10^{-4} Einheiten in der DK. Durch An-

[5]) Diese Meßzeit ist bedingt wegen der Wartezeit der Temperierung der Flüssigkeit im Kondensator.

wendung der Eichkurve ist die Ablesung mit einer Genauigkeit von 10^{-5} gewährleistet.

Es wäre noch eine zweite konstruktionsbedingte Abweichung von der Linearität innerhalb jeder bzw. jeder zweiten Spindeldrehung (Kugellager!) der Mikrometer-

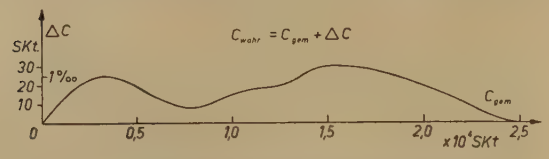


Abb. 20. Eichkurve des Präzisionskondensators

schraube zu erwarten, die durch verschiedenen Kugeldurchmesser und Schrägstellung des Kugellagers verursacht werden kann. Diese Abweichung erwies sich aber als unmeßbar klein.

5.13 Die Kapazitätsfehler der Schalter

der Stufenkondensatoren spielen bei Messungen zur Bestimmung des Dipolmomentes keine Rolle, da immer erreicht werden kann, daß gerade bei geringen *DK*-Unterschieden (zwischen Lösungsmittel und Lösung) die Schalter überhaupt nicht betätigt werden müssen. Bei der Bestimmung von größeren *DK*-Unterschieden stören sie aber unter Umständen. Die Fehlerbestimmung ergibt sich bei der Eichung der Stufenkondensatoren.

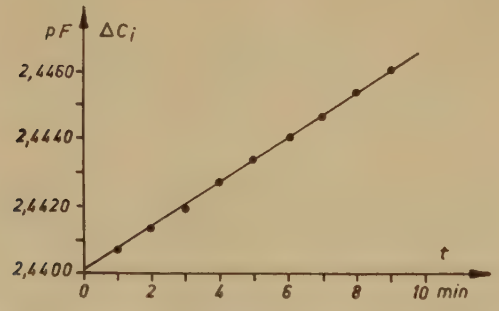


Abb. 21. Zur Eichung der Stufenkondensatoren (s. Text)

Diese wurde – wie die Linearitätsprüfung des Präzisionskondensators – mit dem außen angeschlossenen, nicht geeichten Drehkondensator durchgeführt. Zuerst wurde bei geöffneten Schaltern C_0 auf „Null" gestellt und mit dem Hilfskondensator abgeglichen. Dann wurde C_I (2,5 pF) zugeschaltet und mit C_0 abgeglichen. Die Ablesung ergibt unter Berücksichtigung der Eichkurve die Größe von C_I in Skalenteilen von C_0. Auf gleiche Weise wurde dann die Kapazitätsdifferenz C_{II}–C_I (5 pF — 2,5 pF) usw. bestimmt. Sämtliche Messungen wurden auch hierbei 10mal in gleichen Zeitintervallen (2 min) durchgeführt. um die Streuung und den Temperaturgang festzulegen. Als Beispiel ist in Abb. 21 eine solche Messung aufgetragen. Der Anstieg der Geraden gibt den Temperaturgang, die Abweichung der Meßpunkte die Streuung an. Diese beträgt hier, wie auch für die anderen Schalter, maximal zwei Einheiten der letzten Dezimale; das bedeutet einen Fehler von 2×10^{-5} in der *DK*. Obwohl die relativen Fehler beim Betätigen mehrerer Schalter kleiner werden, soll vorsichtshalber auch hier der Größtfehler angegeben werden. Dieser beträgt für die fünf Schalter 10×10^{-9} Einheiten der *DK*.

Die Eichwerte für die Stufenkondensatoren selbst gibt Tab. 1 wieder:

Tabelle 1

Eichwert der Kondensatorstufen

c	C_0	C_I	C_{II}	C_{III}	C_{IV}	C_V
Skt.	2,5000	2,4383	4,8744	9,7412	19,4221	36,9824

Eine Absoluteichung in pF wurde nicht durchgeführt, da sie für die Relativmessung nicht benötigt wird. Die Abweichungen betragen auf Grund der mechanischen Toleranz von C_0 etwa 1%.

5.14 Die Zuleitungsinduktivität L_x

zum Flüssigkeitskondensator wurde bestimmt, um ihren Fehlereinfluß auf die *DK*-Messung durch einen entsprechenden Kondensator zu kompensieren.

Eine Berechnung aus den geometrischen Daten war nicht möglich, da die Zuleitungen teils aus Koaxialleitung, teils aus gebogenen Drahtschleifen bestehen. Zur direkten Messung hätte man den Kondensator kurzschließen müssen, indem man ihn z. B. mit Quecksilber gefüllt hätte. Dadurch wäre u. U. die Platinierung angegriffen worden. Deshalb wurde ein – auch in den Drahtstärken – getreues Modell gebaut, das an Stelle des Kondensators einen Kurzschluß besaß, und dessen Induktivität (0,29 μH $\pm$ 1%) gemessen. Der Ausgleich wird durch einen Kondensator von $9{,}4 \times 10^{-9}$ F bewirkt, der in die Zuleitung zum Flüssigkeitskondensator eingelötet wurde.

Ohne diese Kompensation hätte L_x bei einer $DK = 5$ die Kapazität des Flüssigkeitskondensators ($C_x = 60$ pF) nach [16] um 4×10^{-15} F vergrößert; das bedeutet einen Fehler von etwa 4×10^{-4} in der *DK*. L_x wurde mit etwa 2–3%iger Genauigkeit kompensiert; somit geht der Fehler auf etwa 10^{-5} zurück.

5.15 L', die Induktivität des Widerstandes R',

läßt sich aus den geometrischen Abmessungen berechnen.

Für einen zylindrischen, geraden Leiter ist die Induktivität:

$$L = \frac{\mu \cdot \mu_0}{4\pi} l \left(2 \ln \frac{2l}{r} - 1\right) [\text{Henry}]$$
$$= 2{,}02 \cdot 10^{-8} \text{ H}.$$

Länge L = 0,7 cm
Radius r = 0,2 cm

R' besteht aus acht parallelgeschalteten Widerständen dieser Art, die hinreichend voneinander entfernt sind, so daß sich die Gesamtinduktivität auf $^1/_8$ erniedrigt:

$$L' = 2{,}53 \cdot 10^{-9} \text{ H}.$$

Zur Berechnung des Korrekturgliedes [21], das den Einfluß der Leitfähigkeit der Meßsubstanz auf die *DK*-Messung beschreibt, benötigt man außerdem noch

R_r, den Zuleitungswiderstand zum Drehkondensator C_r, der unter Berücksichtigung des Skineffektes zu 5×10^{-3} Ohm aus rechnerischer Abschätzung angenommen wurde. Schreibt man [21] $\Delta\varepsilon = k \cdot \varkappa$, so erhält man aus diesen Werten mit $C_{r0} = 80$ pF:

$$k = 1{,}13 \cdot 10^{3} \text{ Ohm} \cdot \text{cm} .$$

In der Tab. 2 sind die Leitfähigkeit und der dazu proportionale zum Dämpfungsabgleich erforderliche Wert C_{ra} der Substanz sowie die daraus nach 5.15 und 3.1 folgende *DK*-Korrektur $\Delta\varepsilon$ in Abhängigkeit voneinander aufgetragen. Da häufig nicht die Leitfähigkeit, sondern der Verlustwinkelwert des Dielektrikums bekannt ist, gibt eine Tab. 3 für einige Werte der Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Dielektrizitätskonstante ε die daraus folgenden Werte für tg δ, die Leitfähigkeitsverluste. Man kann also aus Tab. 3 entsprechend der *DK* und dem gemessenen Wert von tg δ, der ja gleich dem Verhältnis von $\frac{Y_x}{C_x}$ ist, ein $\varkappa$ abschätzen und mit diesem aus Tab. 2 die Korrektur.

Tabelle 2

$\varkappa$ in $(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
C_{ra} in (pF)	0,07	0,7	7	70	700
Fehler für ε	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$11 \cdot 10^{-5}$	$113 \cdot 10^{-5}$

Die Leitfähigkeit von reinen, isolierenden Flüssigkeiten liegt normalerweise bei etwa $10^{-15}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$.

Tabelle 3

$$\text{tg}\,\delta = \frac{\varkappa}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

ε	$\varkappa$ 10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
2	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,3
3	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,2
4	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,015	0,15
5	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,012	0,02

Im Vergleich mit den Fehlern, die eine Leitfähigkeit bei der Resonanz- bzw. Heterodynmethode im Falle einer Nichtberücksichtigung für die *DK* bedingt, sind die notwendigen Korrekturen hier um etwa eine Größenordnung geringer und außerdem, da die Methode auch die Realkomponente mißt, auf Grund des damit bekannten tg δ-Wertes exakt und ohne andere Hilfsmittel anbringbar.

Eine Fehlerabschätzung führt unter der Annahme, daß die Berechnung von L' auf 5% richtig ist, zu einem maximalen Fehler von $1 \cdot 10^{-5}$ in der *DK* für einen Verlustwinkel tg $\delta \approx 0{,}05$, der etwa der Endkapazität des Kondensators C_r entspricht. Dieser Fehler ist gegen die übrigen zu vernachlässigen. Bei größerer Leitfähigkeit treten also größere, aber immer noch quantitativ beherrschbare Korrekturen auf, und es läßt sich so die erreichbare Genauigkeit für ε als Funktion von $\varkappa$ ermitteln.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Fehler:

1. bei Messungen des *DK*-Unterschiedes verdünnter Lösungen (geringe *DK*-Unterschiede):

$$\Delta\varepsilon = \pm\, 1 \cdot 10^{-5} ,$$

2. bei sonstigen *DK*-Messungen:

$\Delta\varepsilon \quad = \pm\, 2 \cdot 10^{-5}$ pro betätigtem Schalter.

$\Delta\varepsilon_{\max} = \pm\, 1 \cdot 10^{-4}$.

6. Kontrollmessung zur Prüfung des Gerätes

In der Literatur vorliegende *Absolut*werte der *DK* für reine Flüssigkeiten sind höchstens auf einige Promille exakt. Eine Prüfung der Leistungsfähigkeit des Gerätes konnte deshalb nur mit einem genau bekannten Lösungssystem durchgeführt werden. Die Wahl fiel auf das System Chlorbenzol-Benzol.

Herstellung der Lösung und Einfüllen sowie Auswaschen des Flüssigkeitskondensators erfolgte mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln. Die Reinheit der Substanzen wurde durch Bestimmung der Brechungsindizes nachgeprüft. Das Benzol wurde als Produkt von Merck reinst im Anlieferungszustand verwendet [6]).

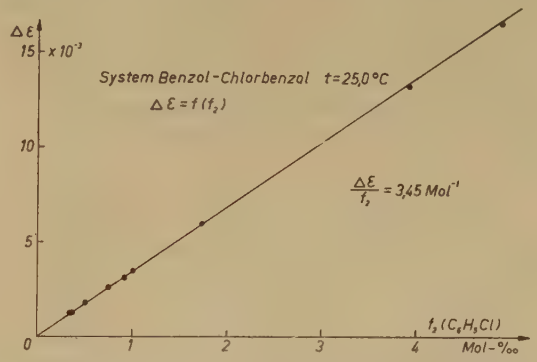


Abb. 22. Abhängigkeit der *DK* von der Konzentration für das System Benzol-Chlorbenzol

Bestimmt wurde der Abgleich für Flüssigkeitskondensator leer, Benzol mehrmals, Lösung, nochmals Benzol. Die Messung dieser Art dauerte etwa eineinhalb Stunden.

Abb. 22 stellt den *DK*-Anstieg als Funktion der Konzentration dar. Um für sehr geringe Konzentrationen die erforderliche Genauigkeit in der Konzentrationsangabe zu erzielen, wurde diese durch Einwägen einer etwa 3%igen Stammlösung zu reinem Lösungsmittel hergestellt. Der Fehler der Konzentrationslage blieb so geringer als einige 10^{-4}.

[6]) Bekanntlich ist Benzol hygroskopisch. Messungen mit absolut wasserfreiem Benzol sind nur möglich, wenn dieses unmittelbar in den Kondensator eindestilliert wird, die Lösungen ebenfalls unter Vermeidung des Hinzutritts von Spuren an Feuchtigkeit unter Abschluß bereitet und eingefüllt werden und die letzten Reste an Wasserhaut von Gefäßwänden und Kondensatorbelegen durch vier- bis sechsmaliges Ausspülen mit eindestilliertem Benzol beseitigt werden (vgl. *F. H. Müller*, Phys. Z. **35**, 24, 1934).

Die Verwendung von Benzol im nichtgetrockneten, mit einem mit der normalen Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht befindlichen Wassergehalt liefert jedoch im Rahmen der hier erforderlichen Genauigkeit einwandfreie Messungen der *DK*-Differenzen, entsprechend der Menge an zugesetztem Chlorbenzol (3).

Die einwandfreie Lage der Meßpunkte auf einer Geraden beweist das einwandfreie Arbeiten der Anordnung auch für kleine *DK*-Differenzen. Berechnet man mit den üblichen Formeln aus der Steigung der Geraden die Molekularpolarisation des Gelösten, so ergibt sich der Wert von 81,09 cm^3 im Vergleich zum Literaturwert 81,0 cm^3 (3, 4, 6, 8).

7. Schlußwort

Das hier ausführlich im Aufbau mitgeteilte Gerät fand in der Zwischenzeit Anwendung zu Dipolbestimmungen, insbesondere zur Messung der auf unendliche Verdünnung extrapolierten Molekularpolarisation hochpolymerer Substanzen im unpolaren Lösungsmittel. Trotz einiger Vereinfachungen, z. B. alleiniger Anwendung des akustischen Abgleichs ohne Fremdmodulation des Generators, war die erzielte Genauigkeit in Kapazitäts- und damit *DK*-Differenzen mindestens so gut wie mit den anderen Methoden.

Der besondere Vorteil des Parallel-*T*-Prinzips, nämlich die Unabhängigkeit des Abgleichs für Realteil und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten, wurde von uns jedoch noch nicht ausgenutzt. Das Gerät sollte z. B. gestatten, die Änderung der *DK* von Elektrolytlösungen bei kleinen und kleinsten Elektrolytkonzentrationen nachzuprüfen, ein Problem, dessen meßtechnische Lösung auf andere Weise mit großer Schwierigkeit verknüpft ist (2). Ähnliche Schwierigkeiten durch merkliche Differenzen der Leitfähigkeit treten aber schon bei Untersuchungen von Alkoholen oder Ketonen im unpolaren Lösungsmittel auf, auch bei Gemischen von Alkohol-Wasser.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds Chemie sei an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeiten wärmstens Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung

Aus dem *Tuttle-Sinclair*schen Parallel-*T*-Meßglied für komplexe Widerstände wurde ein neues *Präzisions-DK-Meßgerät* entwickelt, das die *DK* in einem für isolierende Flüssigkeiten erheblichen Leitfähigkeitsintervall *unabhängig von der Leitfähigkeit mit einem maximalen Fehler von einigen* 10^{-5} zu bestimmen gestattet.

Es zeigte sich, daß ein wesentlicher Anteil der systematischen Fehler durch das von *Sinclair* noch nicht betrachtete *T'*-Glied verursacht werden kann; eine Durchrechnung ergab ein Korrekturglied für die Abhängigkeit der *DK*-Ablesung von der Leitfähigkeit.

Es wurde eine *neue sehr empfindliche phasenabhängige Nullanzeigemethode* entwickelt, welche nicht nur Größe, sondern Art (*DK* oder $\varkappa$) und Richtung der Abweichung vom Abgleichpunkt sofort zu erkennen gestattet.

Die Apparatur wurde durch Messung des bekannten Systems Benzol-Chlorbenzol bei geringen Konzentrationen überprüft; die daraus berechnete Molekularpolarisation stimmt mit den Literaturwerten exakt überein.

Schrifttum

1) *Barkhausen, H.*, Elektronenröhren, Bd. IV, (Leipzig 1937).
2) *Fürth, R.*, Phys. Z. **25**, 676 (1924).
3) *Müller, F. H.*, Phys. Z. **34**, 689 (1933).
4) *Nespital*, Z. phys. Chem. **16B**, 156 (1932).
5) *Sinclair, D. B.*, Proc. Inst. Rad. Eng. **28**, 310 (1940).
6) *Tiganik, L.*, Z. phys. Chem. **13B**, 425 (1931).
7) *Tuttle, W. N.*, Proc. Inst. Rad. Eng. **28**, 23 (1940).
8) *Williams* u. *Krchma*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1679 (1927).
9) *Küpfmüller, K.*, Theoretische Elektrotechnik (Berlin 1941).
10) *Henriquez, P. C.*, Diss. Delft (1935).

Aus dem Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Gas-flüssig-Verteilungskoeffizienten für dünne Flüssigkeitsschichten auf polaren Trägern

Von Friedrich Wolf und Annerose Ternow

Mit 4 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 9. April 1959)

Einleitung

In den letzten Jahren hat die Gaschromatographie, besonders seit der Einführung der Gas-Liquid-Chromatographie durch *James* und *Martin* (1), eine intensive Bearbeitung erfahren. Ihre Anwendungsgebiete erstrecken sich heute nicht nur auf rein analytische, sondern auch auf physikalisch-chemische Probleme.

Während bei der Gas-Solid-Chromatographie besonders Wert auf die Güte des Adsorbens gelegt wird, interessieren bei der Gas-Liquid-Chromatographie in erster Linie die Eigenschaften der Liquidphase. Entspre-

chende Mitteilungen über den Einfluß der Trägersubstanz auf die Trennwirkung einer Säule sind bisher nur sehr lückenhaft. Im allgemeinen werden hier inaktive Träger verwendet, also Substanzen, die selbst keine Trennungen ermöglichen.

In der Literatur liegen Widersprüche darüber vor, ob der feste Träger überhaupt einen Einfluß auf die Trennung bei der Gas-Liquid-Chromatographie ausübt oder ob die Trennwirkung ausschließlich auf einer Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen dem Gas und der flüssigen Phase beruht.

P. E. Porter, C. H. Deal und *F. H. Stross* (2) fanden durch Bestimmung des Verteilungskoeffizienten an Celiten, daß der Träger sich indifferent verhält. *F. T. Eggertsen, H. Knight, S. Groennings* (3) dagegen vermuten bei dünnen Flüssigkeitsbelegungen einen Einfluß des Trägers. In einer neueren Arbeit stellen die gleichen Autoren (4) fest, daß bei abnehmender Belegung des Trägers mit flüssiger Phase neben den Verteilungsgleichgewichten auch in zunehmendem Maße Adsorptionsgleichgewichte wirksam werden.

Es wurde jedoch in keiner der uns bekannten Arbeiten eine systematische Studie über die Wirkung von Adsorbentien verschiedener innerer Struktur, aber gleicher chemischer Zusammensetzung durchgeführt.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes untersuchten wir das gaschromatographische Verhalten von Kohlenwasserstoffen an verschiedenartigen Kieselgelen, die mit ausgewählten Flüssigkeiten beladen wurden. Wir verwendeten 4 typische Kieselgele charakteristischer Struktur, also verschiedener Größe der inneren Oberfläche, Porengröße und -verteilung sowie Porosität. Als Liquidphasen wählten wir drei Flüssigkeiten, die sich in ihren Polaritäten stark unterscheiden – Dimethylformamid, Diäthylphthalat und Paraffinöl. Beobachtet wurde die Abhängigkeit der Retentionsvolumina mehrerer aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Butan und isomere Butylene) von der Struktur der Trägersubstanz auf Basis Kieselgel und der aufgebrachten Liquidphasenmenge. Aus diesen Daten ließen sich die einzelnen Verteilungskoeffizienten errechnen und untereinander vergleichen.

Experimentelles

Herstellung und Kennzeichnung der Kieselgele

Die für unsere Versuche verwendeten Kieselgele wurden durch Neutralisieren einer 10%igen Schwefelsäure mit Natronwasserglas ($Na_2O:SiO_2 = 1:3{,}35$) und anschließendes Auswaschen der erhaltenen Gallerten mit destilliertem Wasser bis zur Sulfatfreiheit gewonnen.

Kieselgel Typ A:

Für das Kieselgel A wurden eine Schwefelsäure der Dichte 1,068 und ein Natronwasserglas der Dichte 1,23 verwendet. Bei einem p_H-Wert von 4,0 erstarrte die Gallerte.

Kieselgel Typ B:

Dieses Gel wurde durch Behandeln der elektrolytfrei gewaschenen Gallerte des Kieselgel A mit 2–3%igem wäßrigem Ammoniak bei 20 °C erhalten.

Super-Gel:

bildet sich bei einem p_H-Wert von 4,5 durch Neutralisieren von Schwefelsäure der Dichte 1,07 mit Natronwasserglas der Dichte 1,23.

Methanol-Gel:

Aus der elektrolytfrei gewaschenen Gallerte des Super-Gels wurde das adsorptiv gebundene Wasser durch Behandeln mit Methanol verdrängt. Die Trocknung aller Gallerten erfolgte 24 Std. bei 95 °C im Dampftrockenschrank.

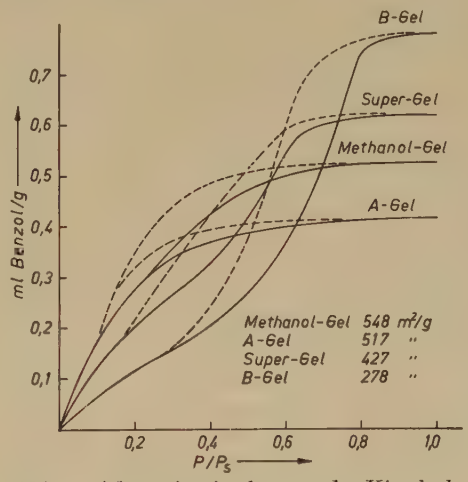


Abb. 1. Adsorptionsisothermen der Kieselgele

Abb. 1 zeigt die *Benzoladsorptions- und Desorptionsisothermen* der einzelnen Gele mit den Größen der inneren Oberfläche, welche mit Hilfe der von *Brunauer, Emmet* und *Teller* (5) entwickelten Adsorptionsmethode (BET-Methode) ermittelt wurden.

Für den Flächenbedarf eines Benzolmoleküls wurden 31 Å² angenommen. Die Isotherme des A-Gels entspricht am nächsten der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme. Ein kurzer steiler Anstieg und schnelles Erreichen des Sättigungswertes sprechen für ein ausgesprochen feinporiges Gel. Die Strukturkurve des Methanol-Gels zeigt gegenüber dem A-Gel nur eine graduelle Abstufung in Richtung auf etwas größere Poren hin. Der allmähliche Anstieg der Kurve beim Super-Gel im Bereich kleiner zu dem großer Poren deutet auf das Vorhandensein auch von mittleren Poren hin. Beim B-Gel steigt die Kurve von $p/p_s = 0{,}5$ steil an und erreicht erst bei $p/p_s = 0{,}8$ den Sättigungswert. Es handelt sich hier um ein ausgesprochen weitporiges Gel.

Die Abb. 2 und 3 veranschaulichen die *Porenverteilungskurven* der oben genannten Kieselgele. Sie wurden aus den Benzol-

desorptionsisothermen unter Zugrundelegung der *Kelvin*schen Beziehung errechnet und auf Wahrscheinlichkeitspapier aufgetragen, bei dem die Ordinate nach dem *Gauß*schen Fehlerintegral unterteilt ist.

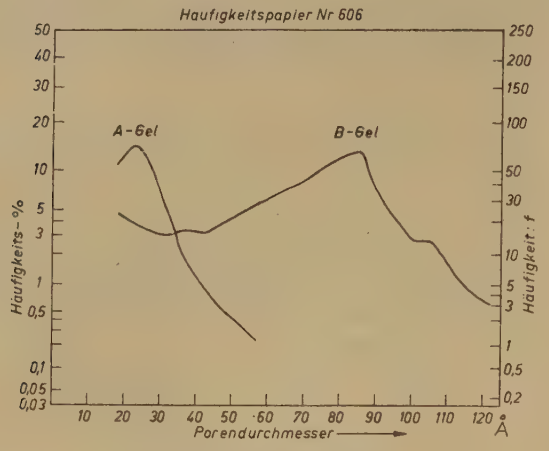


Abb. 2. Porenverteilung

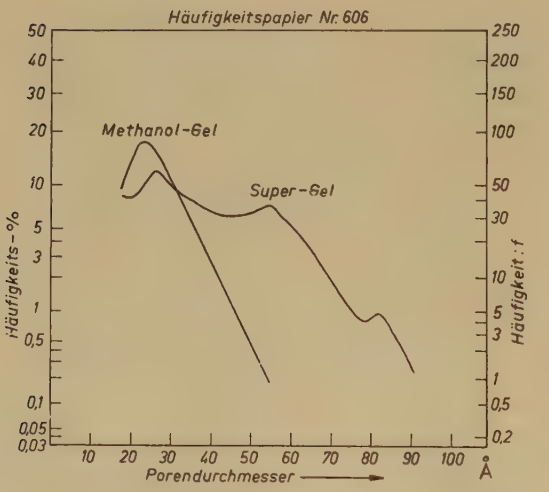


Abb. 3. Porenverteilung

Die Hauptporendurchmesser des A- und Methanol-Gels liegen bei 22 und 23 Å. Das Super-Gel setzt sich aus 3 Porenkollektiven zusammen, wobei der häufigste Porendurchmesser im Gebiet der mittleren Porendimension bei 54 Å liegt. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, umschließt die Porenverteilungskurve des B-Gels einen sehr weiten Bereich, wobei der häufigste Porendurchmesser bei 86 Å liegt. Die Porositäten der 4 Gele variierten zwischen 50% (A-Gel) und 65% (B-Gel).

Das Imprägnieren der Träger

Die Kieselgele, durch Sieben auf eine Korngröße von 0,2–0,3 mm gebracht, wurden zum Erzielen eines besseren Trenneffektes 4 Stunden im Trockenschrank bei 200 °C aktiviert.

Hierbei verliert das Kieselgel das adsorptiv gebundene Wasser. Es verbleiben in den Poren noch 4–5% Restwasser, das als Strukturwasser in Form oberflächenständiger Hydroxylgruppen vorliegt und erst ab 200 °C abgegeben wird.

Die abgewogene Grammenge der Liquidphase entsprechend einer Beladung von 15% (0,15 g Liquidphase/g Gel), 30% (0,3 g Liquidphase/g Gel), 45% (0,45 g Liquidphase/g Gel) wurde in absolutem Äther gelöst, unter ständigem Rühren dem Kieselgel zugegeben und der Äther anschließend unter fortdauerndem Schütteln durch Hindurchleiten von trockener Luft bei Zimmertemperatur abgedampft.

Meßanordnung der gaschromatographischen Apparatur

Abb. 4 zeigt ein Blockschema der verwendeten gaschromatographischen Apparatur.

Das Trägergas (H_2) tritt aus der mit einem Reduzierventil versehenen Wasserstoffbombe in die Apparatur ein. Zur genauen Regulierung des Gasstromes fand ein Nadelventil Verwendung. Der Wasserstoff wird in einem mit Kieselgel gefüllten Trockenturm (2) getrocknet, strömt durch eine Kapillare (3), die geringe Druckschwankungen ausgleicht, und passiert das Überdruckmanometer (4), das den Druckabfall innerhalb der Kolonne anzeigt. Es gelangt in die Kammer *A* der Wärmeleitfähigkeitszelle (5) (Vergleichszelle) und tritt in die mit der stationären Phase gefüllte 1 m lange Säule (7) ein, die einen inneren Durchmesser von 6,6 mm hat und durch temperiertes Wasser auf die Versuchstemperatur 30 °C gebracht werden kann. Durch die Gummikappe (6) wird mit einer Injektionsspritze eine

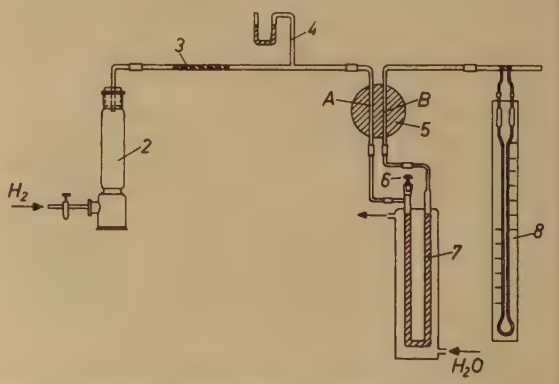


Abb. 4. Schema der Gaschromatographie-Apparatur

bestimmte Menge des Testgemisches (0,2–0,5 ml) in den Trägergasstrom eingespritzt. Das aus der Kolonne austretende Gas durchströmt nun die Kammer *B* der Wärmeleitfähigkeitszelle (Meßzelle), wird mit dem Kapillarströmungsmesser (8) gemessen und tritt in die Atmosphäre aus. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,7 ml/sec. Als Meßinstrument diente ein elektronischer Kompensations-Bandschreiber der Fa. MAW Karl-Marx, Magdeburg mit einem Meßbereich von 2 mV. Vor dem Beginn der eigentlichen Analyse wurde die Kolonne durch einstündiges Hindurchleiten des Trägergases bei der Versuchstemperatur stabilisiert.

Berechnung des Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient wird in der Gas-Liquid-Chromatographie durch das Verhältnis der Konzentration der Lösung pro

Tabelle 1

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten am Beispiel des Propans und n-Butans von der Beladungsdichte

Gas	Prozentuale Beladung	*Methanol-Gel* Schichthöhe der Liquidphase Å	*PDE* Verteilungskoeffizient	*A-Gel* Schichthöhe der Liquidphase Å	*DFA* Verteilungskoeffizient	*Super-Gel* Schichthöhe der Liquidphase Å	*P* Verteilungskoeffizient	*B-Gel* Schichthöhe der Liquidphase Å	*DFA* Verteilungskoeffizient
	15%	2,4	48,1	3,0	75,1	4	34,5	5,7	32,5
Propan	30	4,9	17,15	6,1	6,1	8	13,2	11,3	12,25
	45	7,3	5,02	9,2	1,3	12	2,6	17,0	6,75
n-Butan ...	15%		187		207		140,5		94,7
	30		69,2		24,8		60,4		34,1
	45		25,5		7,31		16,5		19,5

PDE = Phthalsäurediäthylester, DFA = Dimethylformamid, P = Paraffinöl.
Die Schichthöhen in Å ergaben sich aus der Größe der inneren Oberfläche der Kieselgele und der Dichte der Liquidphasen.

Volumeneinheit der gelösten Phase zu der der Gasphase gekennzeichnet. Voraussetzung ist, daß vollständiges Gleichgewicht herrscht. Nach einer Gleichung von *P. E. Porter, C. H. Deal* und *F. H. Stross* (2) lassen sich die Gas-flüssig-Verteilungskoeffizienten sehr einfach aus den Retentionsvolumina und den jeweiligen geometrischen Kolonnendimensionen errechnen:

$$H^0 = \frac{V_{R_0}}{V_s} - \frac{V_m}{V_s}$$

H^0 = Verteilungskoeffizient, V_{R_0} = korrigiertes Retentionsvolumen, V_s = das Volumen der stationären gelösten Phase in der Kolonne, V_m = Totraumvolumen in der Kolonne unter Berücksichtigung des Porenvolumens der Kieselgele.

Das korrigierte Retentionsvolumen V_{R0} wurde nach der von *James* und *Martin* (1) aufgestellten Gleichung

$$V_{R_0} = V_R \Big/ \left[\frac{2}{3} \cdot \frac{(p_i/p_0)^3 - 1}{(p_i/p_0)^2 - 1}\right]$$

errechnet.

V_R = das gemessene Retentionsvolumen, p_i = Totaldruck beim Eintritt in die Kolonne, p_0 = Druck beim Austritt aus der Kolonne.

Die Meßergebnisse und ihre Diskussion

1. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der prozentualen Flüssig-Beladung der Kieselgele (vgl. Tab. 1)

Unabhängig von den verwendeten Kieselgelen ist bei allen Gasen und Liquidphasen ein Absinken der Verteilungskoeffizienten in Richtung von 15%iger auf 45%ige Beladung zu beobachten. Dieses Ergebnis war überraschend, weil bisher in der Literatur die Annahme vorherrschte, daß mit steigender Flüssigkeitsbeladung des Trägers das Retentionsvolumen, also auch der Verteilungskoeffizient, wächst. Allerdings wurden solche Untersuchungen ausschließlich an inaktiven Trägern ausgeführt. *F. van de Craats* (6) fand in diesem Zusammenhang an Celiten, daß die Retentionsvolumina der angewandten Menge der Liquidphase direkt proportional sind. Bei Kieselgelen als Träger der Liquidphase müssen diese Verhältnisse auf Grund der Polarität dieses Adsorbens nach den vorliegenden Ergebnissen grundsätzlich anders liegen. Offenbar spielen hier die polaren Kräfte des aktiven Trägers eine wesentliche Rolle. Es ist verständlich, daß mit fallender Schichthöhe, also sinkender Flüssigkeitsbeladung, diese polaren Kräfte des Kieselgels immer wirksamer werden. Wie man an Hand der Tab. 1 erkennen kann, ist der Abfall der Verteilungskoeffizienten mit steigender Menge der Liquidphase beim engporigen A-Gel besonders stark, während beim weitporigen B-Gel dieses Verhalten nicht so ausgeprägt ist. Dieser Effekt weist auf Einflüsse des engen Kanalsystems hin. Beim A-Gel mit seinen engen Poren, welches außerdem auf Grund seiner großen inneren Oberfläche von dem Beladungsmittel in dünnen Schichten benetzt wird, kommen die polaren Kräfte des Gels stärker zur Wirkung als beim weitporigen und oberflächenärmeren B-Gel. Die Polarisierbarkeit der Flüssigkeiten in dünnen Schichten und unter der Wirkung enger Kanalsysteme sind hier in Betracht zu ziehen.

Auf die Änderung von Flüssigkeitszuständen in der Nähe stark polarer Oberflächen hat in neuester Zeit *A. R. Ubbelohde* (7) hingewiesen. Danach verursachen die in den Flüssigkeitsfilmen bedingten anderen energetischen Zustände u. a. eine Änderung der Nahordnungszustände von Flüssigkeiten, der Viskosität sowie der Dielektrizitätskonstanten. Es ist anzunehmen, daß diese angeführten Änderungen in den Flüssigkeitsstrukturen

Tabelle 2

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Struktur der Gele am Beispiel des α-Butylen

Kieselgel bei 15%iger Beladung	Größe der inneren Oberfläche m^2/g	Porengröße Å	*Dimethylformamid* Schichthöhe der Liquidphase Å	*Dimethylformamid* Verteilungskoeffizient	*Phthalsäureester* Schichthöhe der Liquidphase Å	*Phthalsäureester* Verteilungskoeffizient	*Paraffinöl* Schichthöhe der Liquidphase Å	*Paraffinöl* Verteilungskoeffizient
Methanol-Gel	548	23	2,9	336	2,4	263,5	3,1	110
A-Gel	517	22	3,0	320	2,6	282,5	3,3	225
Super-Gel	427	54	3,7	212	3,0	146,2	4,0	194,5
B-Gel	278	86	5,7	96,8	4,8	145	6,1	131

und -eigenschaften in der Nähe der stark polaren Oberflächen der Kieselgele in unserem vorliegenden Falle den Gas-flüssig-Verteilungskoeffizienten beeinflussen.

2. Der Einfluß der Gelstruktur der Kieselgele auf den Gas-flüssig-Verteilungskoeffizienten (vgl. Tab. 2)

Nach den obigen Betrachtungen ist es naheliegend, daß die Affinitätsunterschiede der Gele, die ja von deren polaren Kräften herrühren, nur da voll zur Geltung kommen können, wo niedrige Beladungsdichten vorliegen. Tatsächlich lassen sich typische Affinitätsunterschiede, ausgedrückt durch den Verteilungskoeffizienten, bei den 4 verschiedenen Gelen, gegebenen Liquidphasen und bei feststehenden Schichthöhen nur bei einer 15%igen Beladung feststellen. Bei 30%iger und 45%iger Beladung treten dagegen die spezifischen Unterschiede der Gele auf Grund der größeren Beladungsdichten zurück, und es gelten andere Gesetze, nämlich Lösungs- und Diffusionsvorgänge in flüssigen Phasen.

Daß spezifische Oberflächenunterschiede nur bei Flüssigkeitsschichten molekularer Größenordnung beobachtet werden, bestätigten kürzlich *G. Karagounis* und *O. Peters* (8). Sie fanden durch Messungen von Infrarotspektren an 1,3,5-Trichlorbenzol, Biphenyl und Naphthalin, die in Form molekularer Schichten auf Trägermaterialien (AgJ und Aerosil) aufgedampft waren, einen polarisierenden Einfluß des Trägers, während bei größeren Flüssigkeitsbeladungen dieser Einfluß nicht zu verzeichnen war.

Wie unsere Versuche mit *Dimethylformamid und Phthalsäurediäthylester* in allen Fällen bei einer 15%igen Beladung zeigen (vgl. Tab. 2), ändern sich die Verteilungskoeffizienten mit der Größe der inneren Oberfläche und der Porengröße der verwenten Gele, d. h. Methanol-Gel und A-Gel weisen als oberflächenreichste und engporigste Gele den größten Verteilungskoeffizienten auf, während das weitporige B-Gel stets den kleinsten zeigt. Bei dieser niedrigen Beladungsdichte von 15% ist der Einfluß eines engen Kanalsystems besonders deutlich zu erkennen. Gegenüber *Paraffinöl* zeigt das Methanolgel ein anomales Verhalten, was sich durch seine ausgesprochene Feinststruktur und durch die großen Paraffinmoleküle erklären ließe.

3. Der Einfluß der Liquidphasen bei einem gegebenen Kieselgel auf den Gas-flüssig-Verteilungskoeffizienten (vgl. Tab. 3)

Der Einfluß der polaren Kräfte tritt auch dann in Erscheinung, wenn man die einzelnen Liquidphasen bei 15%iger Beladung für ein gegebenes Kieselgel betrachtet.

Beim A-Gel und Methanol-Gel liegt stets eine Abstufung des Verteilungskoeffizienten in Richtung Dimethylformamid > Phthalsäurediäthylester > Paraffinöl vor, also in der Reihenfolge abnehmender Polaritäten der Liquidphasen (vgl. Tab. 3). Wie man aus den Werten der Verteilungskoeffizienten schließen muß, ist bei den verwendeten Kieselgelen die Verteilungswirkung um so günstiger, je stärker die polaren Kräfte des Gels durch Vermittlung des Verteilungs-

Tabelle 3

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten an Hand des Propylens von der Polarität der Verteilungsmittel bei 15%iger Beladung

15%ige Beladung	Polarisierbarkeit in ccm	*M-Gel*	*A-Gel*	*Super-Gel*	*B-Gel*
Dimethylformamid ...	$1{,}15 \cdot 10^{-22}$	85	91,1	64,2	28
Phthalsäurediäthylester	$1{,}104 \cdot 10^{-22}$	66,4	69,9	41	40,8
Paraffinöl	$0{,}548 \cdot 10^{-22}$	20,4	59,4	52,4	35,8

mittels zur Geltung kommen. Nach *A. R. Ubbelohde* (7) bedingen die polaren Kräfte des verwendeten Trägers u. a. eine Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle an den Wänden der Poren. Diese Orientierung wird am ausgeprägtesten sein, wenn die Flüssigkeit selbst polar ist, wie beim Dimethylformamid und beim Phthalsäureester. Bei letzteren wird dieser Effekt wahrscheinlich noch dadurch verstärkt werden, daß die Flüssigkeitsmoleküle mit den freien Hydroxylgruppen der Kieselgele Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Nach *Stöber* (9) enthalten alle SiO_2-Oberflächen, gleichgültig ob die von ihnen umgrenzten Körper amorph oder kristallin sind, allgemein eine Hydroxylgruppenkonzentration von 6 μmol/m², so daß die spezifischen Adsorptionserscheinungen der SiO_2-Körper auch in hohem Maße von der Existenz dieser oberflächenständigen Hydroxylgruppen abhängen.

Im Vergleich hierzu ist diese Erscheinung beim unpolaren Paraffinöl von weit untergeordneter Bedeutung (vgl. Tab. 3). Außer diesen Gesichtspunkten ist natürlich das Zusammenwirken von Porendurchmesser des Trägers und Molekülgröße der Liquidphase zu berücksichtigen. Die kleinen Moleküle des Dimethylformamids können selbst die kleinen Kanäle des A-Gels und des Methanol-Gels bedecken, so daß die gesamte Oberfläche dieser Gele wirksam bleibt. Anders dagegen liegen die Verhältnisse beim Paraffinöl, welches zahlreiche Kanäle der feinporigen Gele durch seine Größe ausscheidet und blockiert und wahrscheinlich nur beim B-Gel restlos in alle Poren eindringen kann.

Das abweichende Verhalten des Super-Gels und des B-Gels muß darin zu suchen sein, daß die 3 Liquidphasen als Folge einer geringeren Oberfläche hier dickere Schichten bilden. Die polaren Kräfte dieser beiden Gele treten dadurch selbst bei einer 15%igen Beladung in den Hintergrund, und die gefundenen Werte der Verteilungskoeffizienten können hier hauptsächlich nur noch durch Lösungs- und Diffusionsvorgänge in flüssigen Phasen bestimmt werden. Dies ließ sich durch das Ansteigen des Diffusionskoeffizienten nachweisen.

Die oben angeführten Versuchsergebnisse scheinen für verschiedene andere Arbeitsgebiete eine Bedeutung zu besitzen. Es ist bekannt, daß gewisse katalytische Prozesse durch dünne Schmelzschichten auf polaren Trägern katalysiert werden. Man muß in solchen Fällen an eine mögliche Wirkung des Trägers denken, die sich in geänderten Zuständen der flüssigen Schmelzphase ausdrücken könnte. Weiterhin sind die Wirkungen enger Kanalsysteme in flüssiger Phase bekannt bei der Betrachtung von Einschlußverbindungen und bei katalytischen Reaktionen mit Einschlußverbindungen [*W. Lautsch* und Mitarb. (10)]. Weitere Versuche an Zeolithen sind im Gange.

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wird das gaschromatographische Verhalten verschiedener aliphatischer Kohlenwasserstoffe an vier charakteristischen Kieselgelen definierter Struktur, welche mit Flüssigkeiten verschiedener Polarität beladen wurden, beschrieben. Es konnte bei dünnen Belegungen des Trägers ein deutlicher Einfluß der unterschiedlichen Struktur der verwendeten Kieselgele einerseits und der Polarität der Verteilungsmittel andererseits auf die Größe des Verteilungskoeffizienten festgestellt werden.

Diese Untersuchungen wurden mit Unterstützung des Anorganischen-Wissenschaftlichen Laboratoriums des VEB Farbenfabrik Wolfen durchgeführt, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen.

Schrifttum

1) *James, A. T.* und *A. J. P. Martin*, Biochem. J. **50**, 679 (1952).
2) *Porter, P. E., C. H. Deal* u. *F. H. Stross*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2999 (1956).
3) *Eggertsen, F. T., H. S. Knight* u. *S. Groennings*, Analytic. Chem. **28**, 303 (1946).
4) *Eggertsen, F. T.* u. *H. S. Knight*, Analytic. Chem. **30**, 15 (1958).
5) *Brunauer, S., P. H. Emmet* u. *E. Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1553 (1937).
6) *van de Craats, F.*, Analytica chim. Acta **14**, 136 (1956).
7) *Ubbelohde, A. R.*, Discuss. Faraday Soc. **52**, 137 (1956).
8) *Karagounis, G.* u. *O. Peters*, Z. Elektrochem. **61**, 104 (1957).
9) *Stöber, W., G. Bauer* u. *K. Thomas*, Liebigs Ann. Chem. **600**, 104 (1957).
10) *Lautsch, W.*, Kolloid-Z. **161**, 2 (1958).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Zur Frage der reduzierten Darstellung des dielektrischen Spektrums bei Hochpolymeren

Von F. H. Müller und K. Huff)*

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1959)

Einleitung

Die Messung der Dispersion (dielektrisch und mechanisch) ist technisch wesentlich einfacher in Abhängigkeit von der Temperatur als in Abhängigkeit von der Frequenz durchzuführen.

Für die theoretische Auswertung der Messungen aber sind Frequenzkurven erforderlich.

So hat man versucht, aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Teilausschnitten von Frequenzkurven reduzierte Kurven über ein breites Frequenzintervall zu konstruieren[1]).

Für den Fall des Polyvinylazetats und einige weichgemachte Mischungen dieser Substanz wurde diese Frage der reduzierten Darstellung dielektrischer Messungen kürzlich diskutiert (1).

Die vorliegende Arbeit soll die Betrachtung mit einem zweiten System: Polyvinylisobutyläther-Dekahydronaphthalin ergänzen.

Apparatur und Messung

Die Untersuchungen wurden mit der gleichen Meßbrücke wie die seinerzeit verwendete durchgeführt (1). Auch die Auswertung entspricht den dort angegebenen Verfahren. Herkunft und Reinheit der Proben ist detailliert in der nachstehenden Arbeit beschrieben (2). Abb. 1 gibt als Meßbeispiel die Temperaturkurven für die Mischung mit 90% Äther (Grundmolarität).

Die Frequenzkurven, gemessen im Frequenzbereich von 170 Hz bis 310 kHz, wurden in der früher für PVAz angegebenen Weise (1) in einer Darstellung zusammengezeichnet, wobei als unverschobene Bezugskurve die Kurve bei 10 °C gewählt wurde.

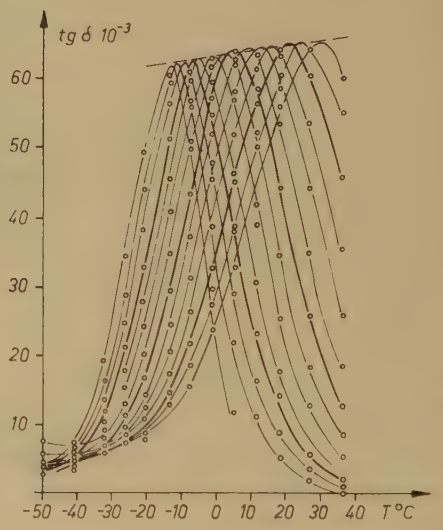


Abb. 1. DK und Verlustwinkel als Funktion der Temperatur für die Mischung Polyvinylisobutyläther-Dekalin mit 10 Mol% Dekalin als Meßbeispiel 170 Hz bis 310 kHz

Die bei anderen Temperaturen gemessenen Verlustwinkelkurven wurden derart verschoben, daß ihre Maxima mit der Abszisse des Maximums der 10 °C-Kurve zusammenfallen. Auch Kurven, deren Maximum außerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegt, lassen sich nach diesem Verfahren in der Frequenz verschieben [s. Lit. (1), S. 24, im 2. Teil].

In Abb. 2 ist das Ergebnis der Reduktion sowohl für den reinen Äther als auch für die Mischung mit 20 und 40Mol% Dekalin eingezeichnet. Zum Vergleich sei die seinerzeit für das System PVAz-Diphenylmethan ge-

*) Jetzt Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

[1]) *K. W. Wagner*, 1914, *Leaderman*, 1943, *Tobolsky*, 1945, *Ferry*, 1950.

Das Verfahren einer solchen Reduktion lag offensichtlich sehr auf der Hand; so wurde es bei unseren ersten Versuchen über mechanische Dispersion 1942 für den Fall des Polyvinylchlorids auch von uns zur Gewinnung einer Übersicht aus frequenzmäßig engen, aber temperaturmäßig weiten Meßergebnissen angewandt [s. die spätere Veröffentlichung Kolloid-Z. 114, 2 (1949)].

wonnene reduzierte Darstellung gegenübergestellt (Abb. 3).

Diskussion

Auch das neu vermessene System zeigt, daß sich bei dem hier verwendeten Reduktionsverfahren die Kurven nicht zu einem glatten Linienzug zusammenschließen, sondern mit einer gewissen Bandbreite über einen streifenförmigen Bereich streuen. Es liegen dabei die bei höheren Temperaturen gemessenen Kurven jeweils oberhalb des mittleren Verlaufes (auch erhöht sich der Wert des Maximums bei steigender Temperatur etwas).

Dies gilt für sämtliche Mischungen. Während allerdings in dem Polyvinylazetatsystem die Näherung an einen geschlossenen Linienzug besonders gut bei der reinen Substanz auftritt, ist sie im System Polyvinyläther besser für die höhere Dekalinkonzentration verifiziert. Es zeigt sich jedoch, daß diese Verschiedenheit mit der Wahl der Bezugstemperatur im Verhältnis zur Erweichungstemperatur zusammenhängt (3).

Das seinerzeit für das Polyvinylazetat-System Ausgesagte gilt demnach in gleicher Weise für das neu untersuchte System.

Reduzierte Kurven für mechanische Dispersion, aber auch Beispiele der Reduktion für dielektrische Messungen, wie man sie in der Literatur veröffentlicht findet, bieten ein sehr viel einfacheres Bild (4). Um diesen Unterschied zu verstehen, sei nochmals kurz daran erinnert, daß das von uns gewählte Reduktionsverfahren sich von dem der anderen Autoren (5) in einem Punkt wesentlich unterscheidet: Jene setzen die Kurven derart zusammen, daß ein möglichst glatter und geschlossener Linienzug entsteht. Wir haben sie derart verschoben (1), daß die Maxima der Kurven in ihrer Frequenzlage zusammenfallen, wobei auch jene Kurven, deren Maximum nicht mehr vermessen wurde, dieser Regel entsprechend verschoben wurden (Gleichzeitig wird bei jenen Autoren die Ordinatenachse in passender Weise gestreckt oder gestaucht, was in unserer Darstellung ebenfalls nicht geschah.)

Für beide Arten von Reduktion lassen sich mehr oder weniger stichhaltige Gründe angeben.

Aus der Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

$$\frac{1}{\tau} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}}$$

errechnet sich aus halblogarithmischer Auftragung

$$\log \frac{1}{\tau} \text{ gegen } \frac{1}{T}$$

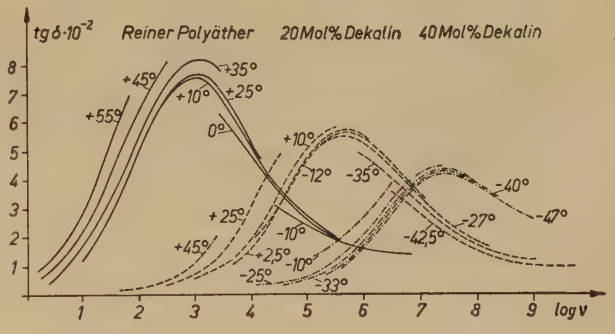


Abb. 2. Reduzierte Kurven (tg δ) für den reinen Polyäther und zwei weichgemachte Mischungen. Reduktionstemperatur 10° C (Deckung der Maxima)

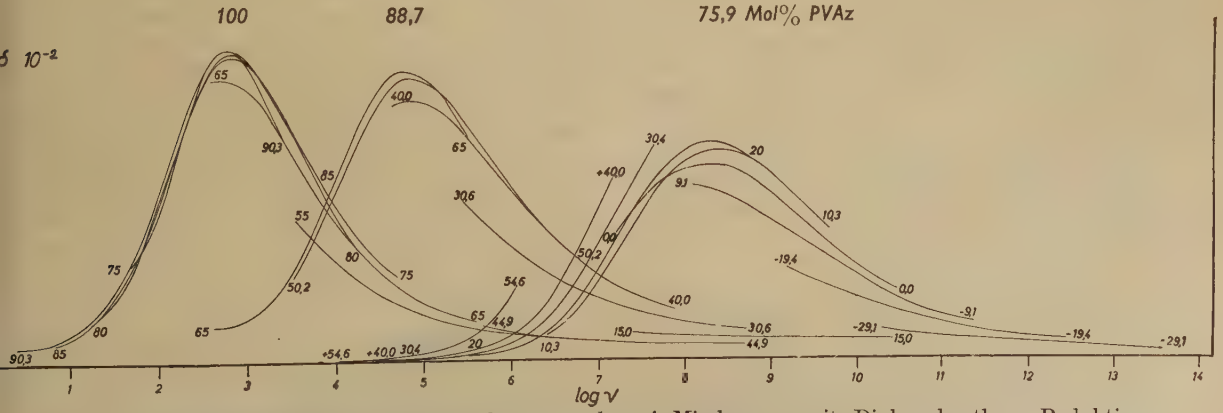


Abb. 3. Reduzierte Darstellung für Polyvinylazetat und zwei Mischungen mit Diphenylmethan. Reduktionstemperatur 65° C (nach *O. Broens*)

bekanntlich die experimentelle Aktivierungsenergie:

$$\Delta E^* = -R \frac{\partial \ln \frac{1}{\tau}}{\partial \frac{1}{T}}.$$

Die sehr gut lineare Lage der Punkte bei dieser Auftragung und die Erfahrung, daß auch bei Kombination mit mechanischer Messung in ganz abweichender Frequenzlage die lineare Extrapolation noch gilt, schien uns ein Hinweis darauf, daß ΔE^* innerhalb des Bereiches von — 50 bis + 60° *temperaturunabhängig ist*[2]) (Abb. 4).

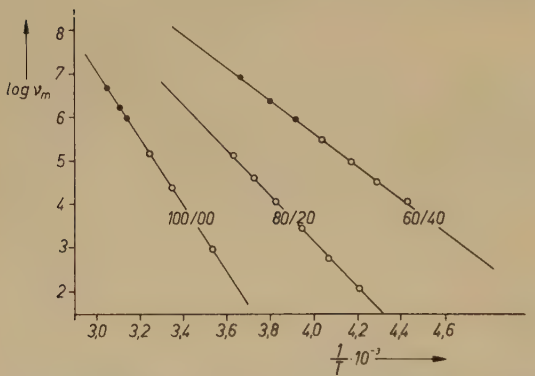


Abb. 4. Auftragung von log ν_m für tg δ-Maximum gegen $1/T$. Die gefüllten Kreise zeigen an, inwieweit die Gerade extrapoliert (für die Reduktion) wurde

Damit wäre eine Verschiebung der Kurve über der Frequenzachse gemäß der Formel

$$\log \alpha_t = \Delta \log \frac{1}{\tau} = -\frac{\Delta E^*}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) \quad [1]$$

gerechtfertigt, wobei T_r die Reduktionstemperatur und $-\frac{\Delta E^*}{R}$ eine Konstante darstellt, und Kurven, deren Maximum nicht gemessen wurde, lassen sich mit dieser Formel unter Annahme der Konstanz von ΔE^* auch außerhalb der eingetragenen Meßpunkte auf der in Abb. 4 gezeigten Geraden in gleicher Weise verschieben (s. die gefüllten Punkte).

Die Relaxationszeit hängt mit der Frequenz, bei der das Maximum des Verlustwinkels liegt, auf folgende Weise zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \omega_m \cdot \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}}$$

$$\log \frac{1}{\tau} = \log \omega + \log \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} - \log \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}}.$$

[2]) Die halblogarithmische Auftragung ergibt die mittlere Aktivierungsenergie für den Schwerpunkt des betreffenden Mechanismus, der naturgemäß eine Verschmierung einer Mechanismengruppe darstellt.

ε_1 und ε_0 bedeuten hierbei die Dielektrizitätskonstanten vor und hinter der Dispersionsstelle, die allerdings nicht exakt bekannt ist, weil nicht bei konstanten Temperaturen gemessen wird. Die Korrekturglieder aber erweisen sich, wie das Zahlenbeispiel angibt

$$\begin{matrix}\varepsilon_1 = 3{,}5 \\ \varepsilon_0 = 2{,}2\end{matrix} \quad \log \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} - \log \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}} = 1{,}20 - 1{,}16 = 0{,}04$$

als klein, zumal sie sich noch teilweise kompensieren. Ihre Variation mit der Temperatur ist noch wesentlich geringer. Und nur diese Variation geht als additive Korrektur bei Verwendung der tg δ-Maxima statt der $\omega_m' = \frac{1}{\tau}$ der Maxima aus den ε''-Kurven ein. Die Anwendung des Reduktionsverfahrens auf tg δ statt auf ε'' kann also nicht Ursache für die Unterschiede zum *Ferry*schen Reduktionsverfahren (s. oben) sein.

Das Steilerwerden der Kurven mit höherer Temperatur läßt sich wohl aus der Erhöhung der tg δ-Maxima mit höheren Frequenzen verstehen. Aber auch bei Angleichung der Maximumhöhen fallen die Kurven nicht vollständig zusammen. Hier spielt offensichtlich ein als *Selektions*prinzip bezeichnetes Verhalten eine Rolle [s. *Müller* und *Broens* (1)]. Es ändert sich eben *nicht nur die Frequenzlage und die Höhe der glockenförmigen Frequenzkurven, sondern auch* ihre Verschmierung, d. h. *ihre Form*[3]). Der Verlauf wird mit höheren Temperaturen symmetrischer und weniger verschmiert.

Verschiebt man die Kurven dagegen nach *Ferry* dergestalt, daß sie gut aneinander anschließen, dann ergibt sich eine von der Temperatur abhängige Verschiebung. ΔE^* in der Verschiebungsgleichung [1] ist nicht mehr eine Konstante, sondern selbst eine Temperaturfunktion.

Eine solche Zusammenschiebung der Kurven zu einem geschlossenen Linienzug liegt besonders nahe, wenn das Frequenzintervall relativ eng ist im Vergleich zu der Dispersionsbreite, zum Frequenzbereich, in dem die gesamte Dispersionsstufe überstrichen wird. Dann nämlich lassen die experimentellen Kurven die Veränderung der Verschmierung nicht in Erscheinung treten, und ein offensichtlich ausgezeichneter Anschluß der Kurven aneinander mit ausgezeichneter Überdeckung in den (kurzen) Überlagerungsbereichen ist erzielbar (vgl. z. B. Abb. 5).

Nun wird neuerdings diese so ermittelte „shift"-Funktion (Verschiebungsfunktion) näher diskutiert und insbesondere mit dem

[3]) Vgl. hierzu die soeben eingegangene Arbeit von *Ishida* [Kolloid-Z. (in Vorbereitung)].

Wärmeausdehnungskoeffizienten in Verbindung gebracht (3), so daß letzten Endes ähnliche Ursachen betrachtet werden wie diejenigen, die eine Symmetrierung bedeuten und hier mit Selektionsprinzip bezeichnet wurden: der platzwechselnden Gruppe steht

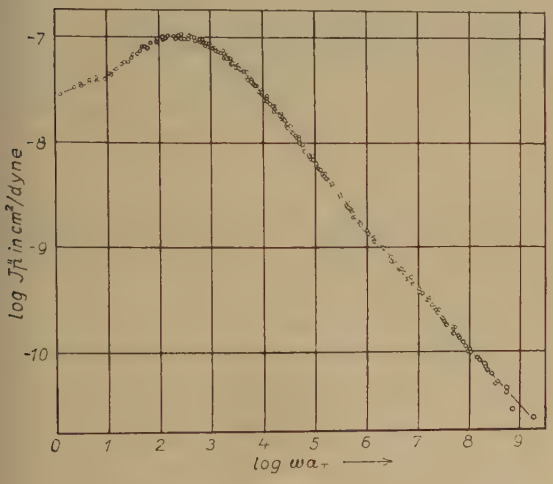


Abb. 5. Imaginärteil der komplexen Compliance (Nachgiebigkeit) von Polyisobutylen reduziert für 25 °C nach Verfahren von *Ferry* (loc. cit.) (Reproduktion aus *Stuart*, Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, S. 388, Springer 1956)

mehr Raum zur Verfügung, so daß mit steigender Temperatur die kleinen Potentialschwellen gegenüber den großen keine Rolle mehr spielen. Es scheint also mehr eine Frage der Zweckmäßigkeit zu sein, welchem Reduktionsverfahren man den Vorzug gibt, d. h. eine Frage, auf welchem Weg man leichter zu quantitativen Zusammenhängen oder zu anschaulichen Vorstellungen für die notwendigerweise auftretenden Abweichungen zu gelangen glaubt. Es ist im übrigen charakteristisch, daß die Erzielung eines geschlossenen Linienzuges offenbar von der Wahl einer besonders geeigneten Reduktionstemperatur abhängt, die etwa 50 ° oberhalb der Einfriertemperatur liegen soll, jedoch etwas stoffspezifisch ist (3).

Zusammenfassend möchten wir auf Grund unserer Experimente feststellen, daß es sicher in einer gewissen Näherung möglich ist, aus Messungen in begrenztem Frequenz- und großem Temperaturbereich Schlüsse über einen weiten Frequenzbereich zu ziehen, sofern diese so erzielten reduzierten Kurven nicht zu einer exakten Aussage über Verteilungskurven des Mechanismus angewendet werden. Ist man sich der Einschränkung, daß gewisse Feinheiten bei dem Verfahren verlorengehen, bewußt, so ist gegen reduzierte Darstellungen kein Einwand zu erheben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung der Arbeit.

Zusammenfassung

Es wird aus dielektrischen Messungen am System Polyisobutyläther-Dekahydronaphthalin eine reduzierte Darstellung gewonnen. Je nach Art der angewandten Reduktion kann der Linienzug eine geschlossene Kurve oder eine streuende Kurvengruppe darstellen. Sofern aus ihm unter Verzicht auf Feinheiten eine Übersicht über das Verhalten gewonnen werden soll, ist das Verfahren anwendbar. Einzelheiten jedoch, insbesondere über Veränderung der Verschmierung um den Schwerpunkt der Dispersionsstelle, gehen notwendigerweise verloren, sofern man sie nicht aus der sogenannten „shift"-Funktion oder der verbleibenden Streuung um die mittlere Kurve wieder herausliest.

Schrifttum

1) *Müller, F. H.* und *O. Broens*, Kolloid-Z. **140**, 121 (1955) und **141**, 20 (1955).
2) *Huff, K.* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **166**, 47 (1959).
3) *Ferry, J. D.* und *R. F. Landel*, Kolloid-Z. **148**, 1 (1956).
4) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, **4**, 387 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
5) *Ferry, J. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Marburg/Lahn

Dielektrische Untersuchungen am Mischsystem Polyvinylisobutyläther-Dekahydronaphthalin

Von F. H. Müller und K. Huff)*

Mit 8 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 1. Juli 1959)

Einleitung

An Mischsystemen hochpolymer/niedermolekular mit einer unpolaren Komponente interessieren die Probleme der Abhängigkeit der Aktivierungsgrößen für den dielektrischen Relaxationsmechanismus von der Konzentration und die Frage des inneren Feldes. Letztere ist identisch mit der Frage: Inwieweit führt eine Berechnung des Partialmomentes der maßgebenden polaren Gruppe

*) Jetzt Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

aus verschiedenen Konzentrationen zu konstanten Werten?

Analoge Untersuchungen wurden von *O. Broens* und *F. H. Müller* (1) für die Systeme Polyvinylazetat-Diphenylmethan und Polystyrol-Benzylbenzoat durchgeführt. In beiden Fällen war die unpolare Komponente allerdings nicht exakt unpolar, was zu gewissen, wenn auch überwindbaren Schwierigkeiten in der Diskussion führte. Somit bestand der Wunsch, entsprechende Messungen nochmals an einem System zu wiederholen, bei dem die eine Komponente vollkommen unpolar ist[1]).

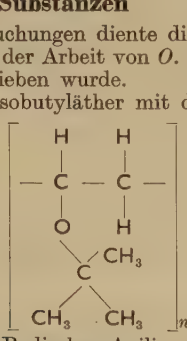
Die Wahl fiel auf das System Polyisobutyläther-Dekahydronaphthalin (Dekalin). Mindestens die trans-Form des Dekalins muß als exakt unpolar angesehen werden. Aber auch das Moment der cis-Form ist sehr klein, höchstens von der Größe 0,4 *D*[2]).

Der hochpolymere Äther trägt seiner Struktur nach den maßgebenden Dipol in besonders einfacher Weise innerhalb eines monomeren Bausteins als Äthersauerstoff, dessen Größe aus Messungen niedermolekularer Äther sehr gut bekannt ist (μ = 1,1 bis 1,3 *D*).

Apparatur und Substanzen

Zu den Untersuchungen diente dieselbe Apparatur, die ausführlich in der Arbeit von *O. Broens* und *F. H. Müller* (1) beschrieben wurde.

Der Polyvinylisobutyläther mit der Struktur



stammte von den Badischen Anilin- und Sodafabriken. Das Dekahydronaphthalin (Dekalin) erhielten wir von der Firma Dehydag, Düsseldorf.

Das Dekalin wurde nach einer Vorschrift von *Turows Pollack* (Chem. Ber. **65**, 1299, 1932) durch mehrmaliges Auswaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit Alkali und Wasser, Trocknen über Natriumdraht und Destillation im Vakuum gereinigt. Das erhaltene Produkt lag nun fast vollständig in trans-Form vor: Die Dichte bei + 20°C betrug 0,8728 gegenüber 0,8695 für die reine trans-Form und 0,8997 für die cis-Form (2), was also bei Annahme von Additivität der Dichten ca. 92% trans-Gehalt entspricht. (Angabe der Dichte von trans-Dekalin im *D'Ans Lax* 1943 sogar 0,8734 für 19°C!, was 100% trans-Gehalt bedeuten würde).

[1]) Außerdem wurde auch die (polare) hochpolymere Komponente gewechselt, um so ein weiteres hochpolymeres System kennenzulernen.

[2]) Nach *W. F. Seger* und *G. M. Barrow*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 802 (1948) gilt sogar μ = Null D, s. Tab. Dipolmomente, *L. Wesson*, Technologie Press (1948).

Herstellung der Meßproben

Es wurden Meßproben mit 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 70 Mol% Dekalin hergestellt, und zwar wurde eine bestimmte Menge Äther im Erlenmeyerkolben eingewogen und die zur Herstellung einer Mischung erforderliche Menge Dekalin berechnet und mittels einer Pipette zugegeben. Auf diese Weise ließen sich Mischungen im Abstand von jeweils 10 Mol% trotz der zähen Konsistenz des Äthers sehr genau erreichen. Die Mischungen wurden unter häufigem Umrühren (Glasstab im Stopfen) einige Tage stehengelassen, die Mischungen von 10 bis 30% bei 50°, die anderen bei Zimmertemperatur, bis sie hinreichend homogen waren [Siedepunkt von Dekalin: 185°C; Schmelzpunkt: — 36°C. (D'Ans Lax)].

Hilfsmessungen

Gleichzeitig mit der Messung der dielektrischen Größen wurde mit einem *Abbé*schen Refraktometer der Firma Zeiss, Oberkochen, *der Temperaturgang der Brechungsindizes* der Mischungen zwischen — 40° und + 50°C aufgenommen.

1. Die Substanzen wurden bei Zimmertemperatur auf das Prisma des Refraktometers gebracht und bei tiefen Temperaturen mit den Messungen begonnen.

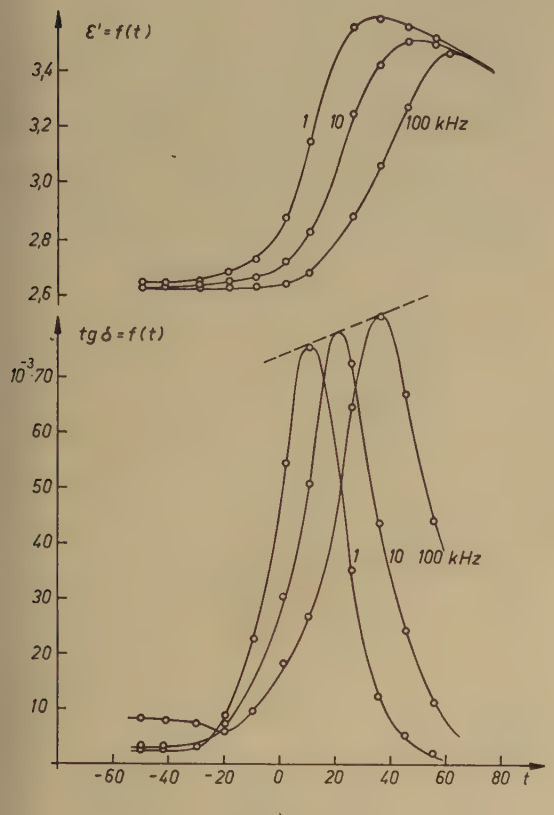
2. Die *Dichten* der Mischungen mit 30–70 Mol% zwischen + 20 und + 70°C wurden in einem *Sprengel*schen Pyknometer gemessen. Die Dichten des reinen Äthers und der beiden Mischungen mit nur 10 bzw. 20 Mol% Dekalin konnten nicht mit genügender Genauigkeit erhalten werden, da diese Proben nicht blasenfrei zu bekommen waren. Jedoch ergibt die Kurve der Dichten in Abhängigkeit von der Konzentration eine so gute Gerade, daß diese fehlenden Werte extrapoliert werden können[3]).

Ausführung der Messungen

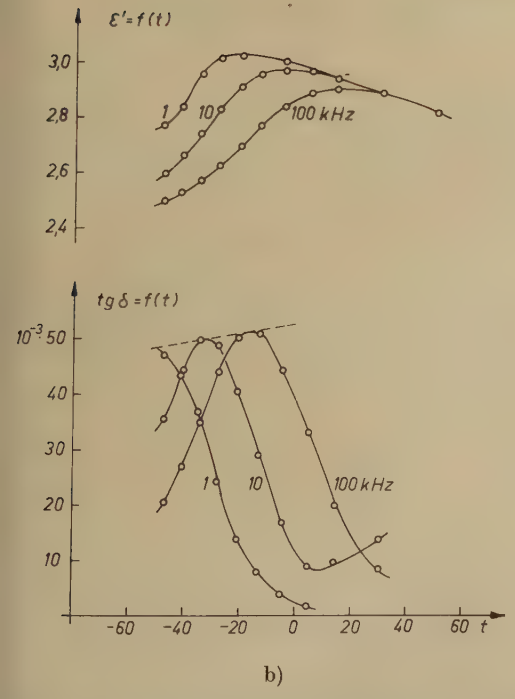
Der reine Äther und die Mischungen bis 40 Mol% Dekalin wurden im Temperaturbereich von — 40 bis + 50°C durchgeführt, die Mischungen mit 50 und 60 Mol% Dekalin von — 100 bis + 20°C. Alle Messungen umfaßten den Frequenzbereich von 177 Hz bis 420 kHz. Der Temperaturbereich war nach oben hin dadurch beschränkt, daß sich bei den jeweils angegebenen oberen Temperaturen eine Leitfähigkeit stark bemerkbar machte. Jedoch konnte in allen Fällen das Hauptdispersionsgebiet durchmessen werden. Die Mischungen bis 40 Mol% Dekalin wurden in dem von *O. Broens* beschriebenen Kondensator untersucht; hier konnte der Verlauf von DK *und* Verlustwinkel erfaßt werden, jedoch nur bis herab zu etwa — 40°C. Bei den Mischungen mit mehr als 40 Mol% Dekalin lag das Dispersionsgebiet unterhalb — 50°C. Da der *Broens*sche Kondensator Messungen bei diesen Temperaturen nicht mehr zuließ, wurde ein neuer Kondensator entwickelt, der Messungen zu genügend tiefen Temperaturen erlaubte, allerdings unter der Einschränkung, daß nur der Verlauf des Verlustwinkels erfaßt wurde.

Mischungen mit größerem Gehalt als 60 Mol% Dekalin konnten nicht bis zum Dispersionsgebiet gemessen werden, da offenbar in den Mischungen Äther-Dekalin 30:70 das Dekalin zwischen — 30 und — 40°C auskristallisierte, während das Dispersionsgebiet je nach der Frequenz zwischen — 40 und — 80°C zu erwarten war. Der Schmelzpunkt des reinen Dekalins liegt bei — 36°C (neuere Angabe — 31,5°C).

[3]) Dünne Schichten, wie für die elektrischen Messungen notwendig, ließen sich jedoch blasenfrei herstellen. Im Pyknometer aber konnten die Blasen weder durch Erwärmen noch Evakuieren beseitigt werden.



a)



b)

Abb. 1a, b. DK und tg δ für den reinen Polyisobutyläther und die Mischung 30 Mol% Dekalin als Funktion der Temperatur

Ergebnisse der Messungen

1. Phänomenologische Betrachtung der Dispersionskurven

Die Verschiebung des Verlustwinkelmaximums mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen (Beispiele Abb. 1a, 1b) beträgt zwischen 1 und 100 kHz 25–35° und wird mit zunehmendem Dekalingehalt etwas größer. Die Höhen der Verlustwinkelmaxima nehmen mit steigender Frequenz leicht zu; dieser Effekt wird mit zunehmendem Gehalt an Dekalin schwächer.

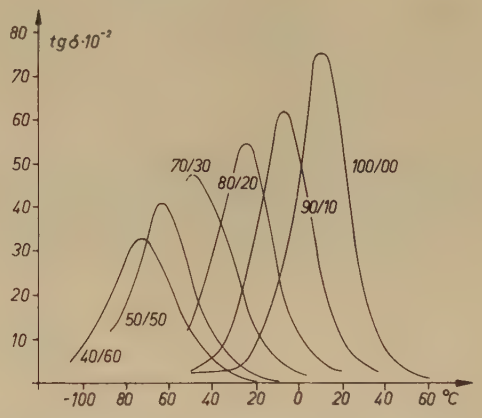


Abb. 2. Kurven von tg δ für 1 kHz, zusammengezeichnet mit dem Mischungsverhältnis als Parameter

Mit wachsendem Gehalt an Dekalin verschiebt sich das Dispersionsgebiet zu tieferen Temperaturen (Abb. 2). Die Verschiebung ist bis ca. 30 Mol% Dekalin praktisch proportional zu dessen Konzentration und wird dann schwächer (Abb. 3). Ferner nimmt die Höhe der Verlustwinkelmaxima für 1 kHz mit steigendem Dekalingehalt ab (in Abb. 3 ebenfalls eingetragen). Hier zeigt sich nach einem anfangs steileren Abfall ab etwa 30 Mol% eine Gerade, d. h. von 30 Mol% Dekalin ab wird die Abnahme der Höhe des Verlustwinkelmaximums in erster Näherung proportional der Dekalinkonzentration.

2. Messungen der Brechungsindizes

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Brechungsindizes als Funktion der Temperatur. Sämtliche Kurven lassen einen Knickpunkt erkennen. Auffällig ist, daß sich dieser Knickpunkt, der bei — 10°C liegt, nicht (innerhalb der Fehlergrenze) mit dem Mischungsverhältnis verschiebt. Er fällt ziemlich exakt mit der Umwandlungs- oder Einfriertemperatur des Polyäthers zusammen. Man müßte erwarten, daß für die Mischungen ein zweiter Knickpunkt auftritt. Dieser sollte bei etwa — 35°C, d. h. beim Schmelzpunkt des Dekalins liegen. Um ihn sicherzustellen, hätte jedoch die Messung des Brechungsindex auf wesentlich tiefere Temperaturen

als — 40° C ausgedehnt werden müssen, was mit dem vorhandenen Refraktometer nicht ohne weiteres möglich war.

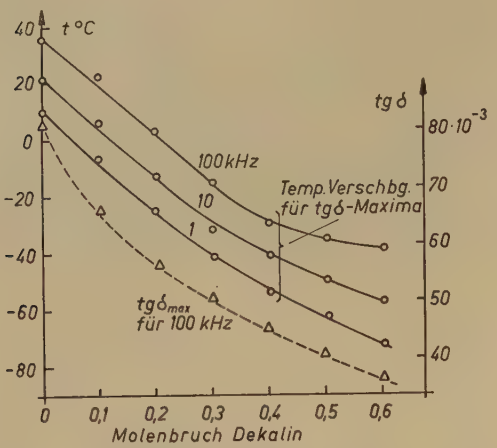


Abb. 3. Verschiebung des Dispersionsgebietes mit steigendem Gehalt an Dekalin für 3 Frequenzen, sowie gestrichelt eingezeichnet die Abnahme der Verlustwinkel-Maxima mit steigendem Dekalingehalt

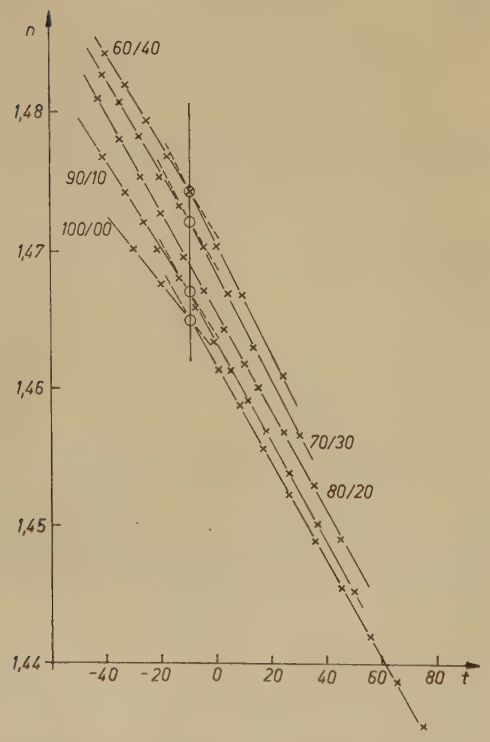


Abb. 4. Brechungsindex der Dekalinmischungen und des reinen Polyisobutyläthers als Funktion der Temperatur

3. *Messungen der Dichte*

Abb. 5 gibt für reines Dekalin und für einige Mischungen den Temperaturgang der Dichte wieder. Die Kurven laufen parallel zueinander.

Diskussion

Die Ergebnisse sollen in zwei Richtungen diskutiert werden.

a) Man kann die Aktivierungsgrößen als Funktion der Konzentration berechnen.

b) Man kann nachprüfen, inwieweit die *Onsager*sche Formulierung für das innere Feld für dieses Mischsystem die Verhältnisse quantitativ zu beschreiben gestattet.

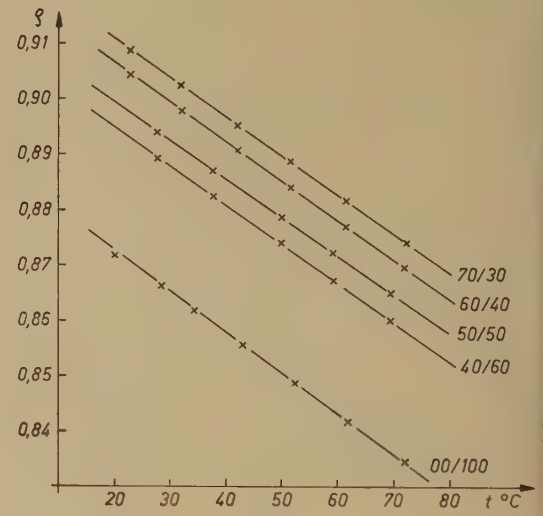


Abb. 5. Dichte des reinen Dekalins und der Mischungen als Funktion der Temperatur

a) Berechnung der Aktivierungsenergien

Die Auftragung $\log \nu_m$ gegen $1/T$ liefert für alle Mischungen mit geringfügiger Streuung der Meßpunkte Geraden (Abb. 6). So kann man mit der Formel

$$\Delta E^*_{\text{exp}} = -R\, d \ln \nu_m / d\,(1/T)$$

die experimentellen Aktivierungsenergien für die Mischungen berechnen. Bei Annahme der Gültigkeit einer universellen Frequenz $\nu_0 = kT/h$ in der Formel

$$\nu_m' = \nu_0 \cdot e^{+\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

mit

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$
$$\Delta H^* = \Delta E^* - RT$$

läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* und die Aktivierungsentropie ΔS^* berechnen, während die Aktivierungsenthalpie ΔH^* durch Subtraktion von RT aus der experimentellen Aktivierungsenergie ΔE^* folgt.

Ein Vergleich der beiden Berechnungsarten, durch die Verwendung von ν_m bzw.

ν_m', zeigt[4]), daß die statische und optische DK ($\varepsilon_1, \varepsilon_0 = n^2$) so wenig variieren, daß praktisch keine Auswirkung auf die Berechnung der Aktivierungsgrößen folgt. D. h. die exakte Kenntnis ε_1, ε_0, n^2 und die ihrer Variation mit der Temperatur beeinflußt die errechneten Werte hinsichtlich der Differenzen sehr wenig (etwas stärker die absoluten Größen). Vgl. die vorangehende Arbeit Kolloid-Z. 166, 46 (1959).

Abb. 7 stellt die Abhängigkeit der so errechneten Aktivierungsgrößen von der Konzentration dar. ΔE^*, ΔH^*, $T\Delta S^*$ sind nach anfänglichem starken Abfall etwa ab 30 bis 40% praktisch konstant. ΔG^* ist weniger konzentrationsabhängig und könnte für kleine Konzentration einen Anfangsbereich entgegengesetzter Krümmung besitzen. ΔG^* und insbesondere $T\Delta S^*$ sind jedoch mit größerer Unsicherheit behaftet.

Zum Vergleich ist in Abb. 7 der Gang der Aktivierungsgrößen für das System Polyvinylazetat-Diphenylmethan und für den Phenyl-Dipol am System Polysyrol-Benzylbenzoat eingezeichnet, d. h. jedes Mal für den Partialdipol des monomeren Restes des Polymeren.

Die Werte ΔE^* usw. konnten an diesen Systemen allerdings nur bis 20 oder sogar nur 10% niedermolekularem Mischungsanteil ausgewertet werden, weil seinerzeit der Meßbereich nach tiefen Temperaturen zu bei — 40° endete.

Es gibt allg. die Regel, daß zu kleineren Aktivierungsenergien auch kleinere Werte von $T\Delta S^*$ gehören. Diese Regel ist auch hier erfüllt. Verständlich ist wohl auch, daß von einer gewissen Konzentration des Weichmachers ab keine weitere Verminderung der Aktivierungsgrößen stattfindet. D. h. ja nur, daß die Hemmung bei der Umorientierung eines kettengebundenen Dipols nur noch von der Kettenbindung abhängt und es gleichgültig ist, ob die Solvatschicht des Niedermolekularen eine oder mehrere Schichten dick ist. Daß bei Polystyrol eine geringe Konzentration an Niedermolekularem die Aktivierungsgrößen stärker erniedrigt als beim Polyvinyläther, ist auch verständlich: die Kräfte zwischen den Polystyrolketten sind von kürzerer Reichweite als die teilweise auf weitreichenden Dipolwechselwirkungen beruhenden Kräfte der Polyätherketten. Keine Erklärung ist ohne weiteres zu geben für die Tatsache der verschiedenartigen Krümmungen für kleine Konzentrationen des Niedermolekularen, für die Umkehr von positiver zu negativer Krümmung.

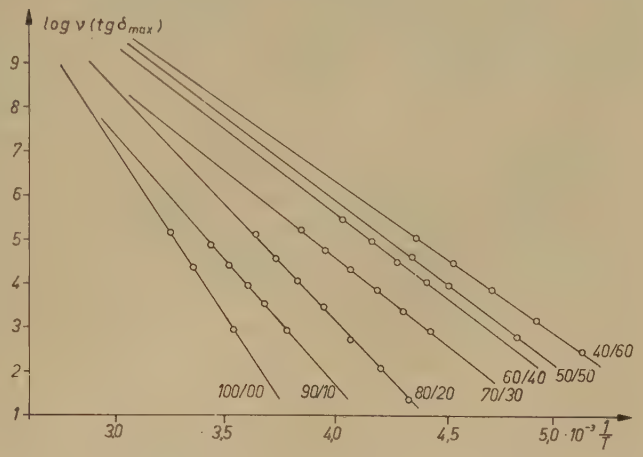


Abb. 6. Auftragung log ν_m der tg δ-Maxima als Funktion von $1/T$

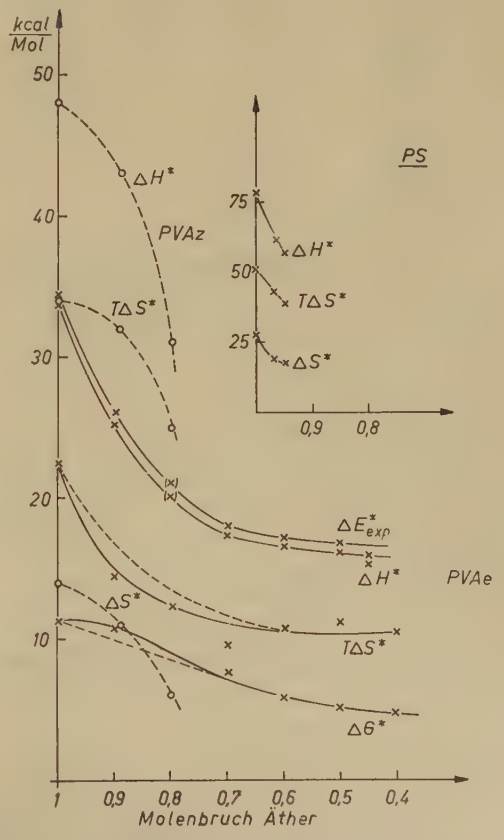


Abb. 7. Auftragung der Änderung der Aktivierungsgrößen ΔH^*, $T\Delta S^*$ und ΔG^* (= in der Abb. versehentlich mit ΔS^* bezeichnet!) mit der Weichmacherkonzentration für Polyvinyläther, Polyvinylazetat und für das Hauptmaximum von Polystyrol

[4]) ν_m' ist die Frequenz des Maximums $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \mathrm{tg}\,\delta$; ν_m die des Maximums von tg δ selbst. Es gilt

$$\nu_m' = \nu_m \cdot \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}}.$$

In allen Fällen liegt jedoch kein einfacher *Debye*mechanismus vor, vielmehr eine Verschmierung um den Schwerpunkt. Das könnte die Schlüsse etwas modifizieren, die man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsgrößen zieht, nämlich dann, wenn die spektrale Verteilung der Relaxationsspektren ebenfalls mit der Konzentration variiert.

b) Inneres Feld

Um über die Verkoppelung der Dipole im Material etwas zu erfahren, kann man eine der Formulierungen für das innere Feld anwenden und mit der entsprechenden Gleichung das Dipolmoment als Funktion der Konzentration berechnen.

Die *Onsager*sche Theorie (3) z. B. berücksichtigt im wesentlichen die statistische Dipol-Dipolkopplung. Man erkennt die Auswirkung weiterer Einflüsse daran, daß das Dipolmoment von der Konzentration abhängig bleibt.

Berechnet wird in üblicher Weise das Moment des Grundbausteins, d. h. des Ätherdipols. Die notwendigen Daten lassen sich den Messungen entnehmen und sind zusammen mit dem Ergebnis in beistehender Tab. 2 dargestellt.

Der Wert für unendliche Verdünnung des Polyvinyläthers im Lösungsmittel Dekalin liegt im Rahmen anderer Untersuchungen vor. Seine Auswertung erfolgt gemäß einer der für unendlich verdünnte Lösungen im unpolaren Lösungsmittel üblichen Methode [s. Diplomarbeit *W. Dietzel* (4)].

Tabelle 1

	ε_1	ε_0	$\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_1+2}$	$\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}}$	$\log \omega_m$	ΔG^*	ΔH^*	$T\Delta S^{*1})$
Reiner Polyäther:	3,55	2,62	0,8324	1,165	7,048	11,3	33,7	22,4
90/10	3,17	2,54	0,8781	1,116	7,598	10,8	25,3	14,4
80/20	2,97	2,84	0,9014	1,093	8,648	8,1	23,0	14,9
70/30	2,82	2,44	0,9211	1,074	8,898	7,6	17,1	9,5
60/40					9,798	5,7	16,5	10,8
50/50					10,098	5,1	16,2	11,1
40/60					10,298	4,7	15,2	10,5

[1]) Für $T = 300°\mathrm{K} = 27°\mathrm{C}$.

$$\Delta E^* = -R\frac{\partial \ln \omega_m}{\partial (1/T)}$$

$$\Delta G^* = -RT\left[\ln \nu_m - \ln \nu_0 + \ln 2\pi - \ln\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}} \cdot \frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_1+2}\right)\right]$$

$$\nu_0 = \frac{kT}{h} \text{ („universelle Frequenz“) .}$$

Tabelle 2

		ε_0	n_D	ϱ	v_m	μ
Reiner Polyäther:		3,33	1,4437	0,9080	110,3	1,15
Mischung*)	90/10	3,17	1,4455	0,9025	112,4	1,06
	80/20	2,97	1,4470	0,8967	120,1	1,06
	70/30	2,82	1,4490	0,8910	125,0	1,05
	60/40	2,72	1,4504	0,8855	130,3	1,08
	50/50	—	—	0,8795	135,5	—
	40/60	—	—	0,8740	140,6	—
Dekalin		—	—	0,8510	162,3	—

*) Mischung 90/10 bedeutet 90 Mol% Äther + 10 Mol% Dekalin usw.

ε_0 = Dielektrizitätskonstante
n_D = Brechungsindex für die Na D-Linien
ϱ = Dichte
v_m = Molvolumen
μ = Dipolmoment
} für 50°C

Die *Onsager*schen Formeln für die reine Substanz und für die Mischungen lauten:

$$\mu^2 = \frac{9\,kT \cdot v_m}{4\,\pi\,N} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)\,(2\,\varepsilon + n^2)}{\varepsilon\,(n^2+2)^2}$$

$$\mu^2 = \frac{27\,kT}{4\,\pi\,N}\left(\frac{\varepsilon_{12}-1}{3\,\varepsilon_{12}} - \frac{n_{12}^2-1}{2\,\varepsilon_{12}+n_{12}^2}\right) \cdot \left(\frac{2\,\varepsilon_{12}+n_2^2}{n_2^2+2}\right)^2 \frac{v_{12}}{(2\,\varepsilon_{12}+1)\,x}\,.$$

Hierbei bedeutet N die Anzahl der Partialdipole pro Mol und $v_m = M/d$ = Molvolumen (d = Dichte). n ist der Brechungsindex, ε die DK. Der Index 1 bezieht sich auf Dekalin, 2 auf den Polyäther und 1,2 auf die Mischung. x bedeutet den Molenbruch des Äthers.

In Abb. 8 ist das Dipolmoment des monomeren Restes des Polyäthers als Funktion der Konzentration von Dekalin aufgetragen. Wie bei dem früher vermessenen System Polyvinylazetat-Diphenylmethan erkennt man für geringe Beimischungen an Dekalin zunächst ein Absinken von μ, nur verläuft es hier steiler als bei dem PVAz-System. Das Minimum liegt etwa bei der Konzentration, bei der die Aktivierungsenergie konstant wird. Der Wert für das reine Hochpolymere ist innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche wie der Wert des Dipolmomentes des niedermolekularen Diäthyläthers.

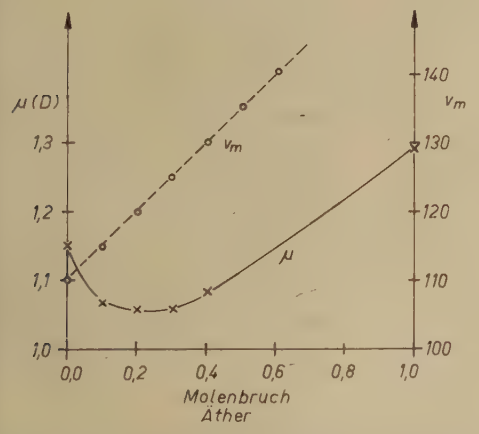


Abb. 8. Änderung des nach *Onsager* errechneten Dipolmomentes als Funktion der Dekalinkonzentration, gestrichelt aufgezeichnet: Änderung des spezifischen Molvolumens

Interessant ist, daß der Wert für 40 Mol% wieder etwas ansteigt und daß dieser Anstieg gut dazu paßt, daß sich bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung des Polaren ein sehr viel höherer, sogar ein noch höherer Wert für das Dipolmoment des monomeren Restes ergibt als aus der Messung an dem reinen Hochpolymeren.

Eine Erklärung könnte in der nicht vollständigen Mischbarkeit d. h. in der Tatsache bestehen, daß Dekalin offensichtlich ein relativ schlechtes Lösungsmittel für den hochpolymeren Äther ist. In gleicher Richtung deuten die Ergebnisse für den Brechungsindex.

Man würde also annehmen, daß wegen der schlechten Löslichkeit bei größeren Dekalinkonzentrationen sich das einzelne Kettenmolekül etwas stärker als statistisch knäuelt. Dabei wird die gegenseitige Kompensation der Dipole innerhalb eines Knäuels etwas vermindert, d. h. es überwiegt in der Statistik etwas die Parallelstellung der Partialmomente. Diese Modifizierung der Nahordnung würde gemäß *Fröhlich* (5) in der *Kirkwood*schen Feldtheorie sich im Faktor $\overline{z\cos\gamma}$ bemerkbar machen. Die hier angewandte *Onsager*-Theorie berücksichtigt die Nahordnung nicht und zeigt deshalb entsprechende Veränderungen des mit ihr ausgerechneten Momentes mit der Konzentration.

Tabelle 3

Molpolarisationen (und Dipolmomente)

Lösungsmittel/ Substanz	Benzol	Dekalin
Dimethyläther	58,5 ± 1 (1,31)	56 ± 1 (1,27)
PVAe	64,4 (1,41)	60,8 (1,35)

In Tab. 3 sind die Werte der Molpolarisation extrapoliert auf unendliche Verdünnung, P_2^∞ für Diäthyläther in Benzol und Dekalin, sowie für Polyisobutyläther in den gleichen Lösungsmitteln zusammengestellt, aus denen sich mit Hilfe des Refraktionswertes $R = 22\ \mathrm{cm}^3$ die in Klammern beigefügten Werte der Dipolmomente (in *Debye*-Einheiten) ergeben. Die Literaturwerte schwanken für Dimethyläther zwischen 1,28 und 1,32 D, für Diäthyläther zwischen 1,04 und 1,27 D (7).

Die Werte aus benzolischer Lösung liegen in beiden Fällen höher als die in Dekalin ermittelten.

Für apparative und personelle Unterstützung dieser Arbeit sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft unser verbindlichster Dank gesagt.

Zusammenfassung

Die Änderung der Aktivierungsgrößen für die Dipolorientierung sowie die Änderung der nach der *Onsager*schen Theorie berechneten Dipolmomente der Äthergruppe wurde am System Polyisobutyläther-Dekahydronaphthalin betrachtet. Es fällt auf, daß bei mehr als 30% Zumischung von Dekalin Aktivierungsenergie und Entropie, vor allem aber die letztere, praktisch konstant werden.

Das berechnete Dipolmoment nimmt in der von anderen Systemen her bekannten Weise zunächst mit dem Dekalingehalt ab, beginnt jedoch bei mehr als 30 Mol% Dekalin wieder anzusteigen. Die erstere Abnahme hängt offensichtlich mit der in der *Onsager*-Formulierung nicht erfaßten Nahordnung zusammen. Der Wiederanstieg könnte seinen Grund in der Tatsache haben, daß das System keine vollständige Mischbarkeit besitzt bzw. Dekalin ein schlechtes Lösungsmittel darstellt. Änderungen des Brechungsindex mit der Temperatur weisen in diese Richtung.

Schrifttum

1) *Müller, F. H.* und *O. Broens*, Kolloid-Z. **140**, 121 (1955) und **141**, 20 (1955).
2) *Staude, H.*, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch (Leipzig 1945).
3) *Onsager, L.*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
4) *Dietzel, W.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **166**, 97 (1959).
5) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (Oxford 1949).
6) *Wesson, L. G.*, Tables of electric dipole moments (Cambridge, Mass., 1948).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L.,* ***Georg-Voigt-Str. 1°.***

Herausgeber und Verlag

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Tokyo (Japan)

Effect of Density and Viscosity of Liquids on Sedimentation Volume of Powder

By Hiroshi Kuno

With 3 figures and 1 table

(Received July 8, 1959)

The effects of the solutes and temperature on the sedimentation volumes of powder crystals in solutions have been studied by *Wolf* (1) and others, but the effects of the density and viscosity of liquids are not studied. Yet, these effects will be very important when we compare the sedimentation volumes of powder in various solutions and organic liquids. It is well known that the density and viscosity of liquids affect the value of the sedimentation velocity of particles in these liquids, here, I find that they also affect the value of the final settling volume of these particles.

Sedimentation volume was measured by usual method using 30 ml. graduated glass tube container 1 cm in diameter. Crushed glass was used as powder in order to avoid strong flocculation effect. The viscosity and density of liquids were measured with *Ostwald* viscometer and *Ostwald-Sprengel* pycnometer respectively.

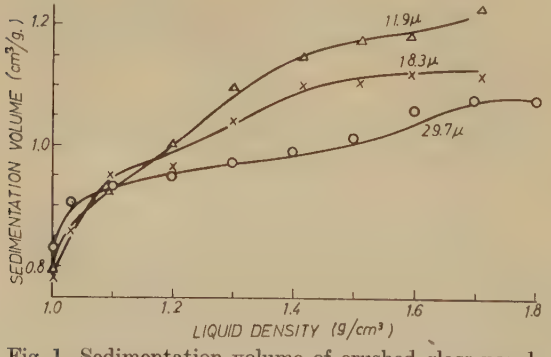


Fig. 1. Sedimentation volume of crushed glass powder (av. particle diam. 11.9, 18.3 and 29.7 microns) in aqueous solution of sulfric acid.

Effects of liquid density are given in Figs. 1 and 2. Sedimentation volumes of crushed glass powders change nearly linearly with the density of the liquids both in polar liquid, aqueous solution of sulfric acid, and in non polar liquid, mixture of carbon tetrachloride and benzene. At the ends of the curves, where the liquids change from a pure one to a mixture of two components, sedimentation volume changes sharply just as *Wolf* has found on the sedimentation of crystals in organic solutions.

The viscosity of liquids does not affect the sedimentation volume in the range of my experiments of ordinary liquids, as given in Fig. 3.

But, in the case of thixotropic solution, such as the aqueous solution of sodium carboxymethyl cellulose (C.M.C.), the sedimentation volume of the powder increases with the viscosity of the solution, as given in Table 1. In this case, the effective viscosity of the liquid

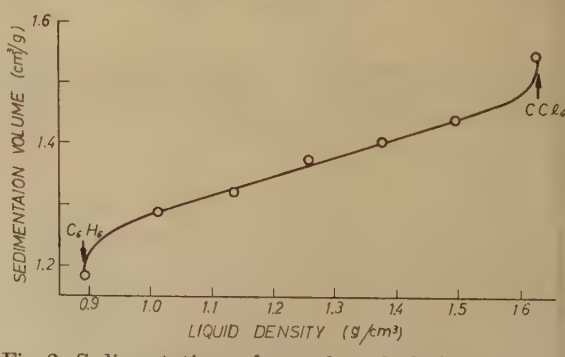


Fig. 2. Sedimentation volume of crushed glass powder (av. particle diam. 29.7 microns) in carbon tetrachloride-benzene mixture.

against the powder particle may be much greater than the viscosity which was measured with *Ostwald* viscometer, since the shear stress produced by the particle is much smaller than that applied in the measurement with viscometer. Though the value of the effective viscosity remains unknown, it can be concluded that very high viscosity will increase the sedimentation volume of the powder. But, in the case of ordinary liquids we need not consider the effect of the viscosity of liquids.

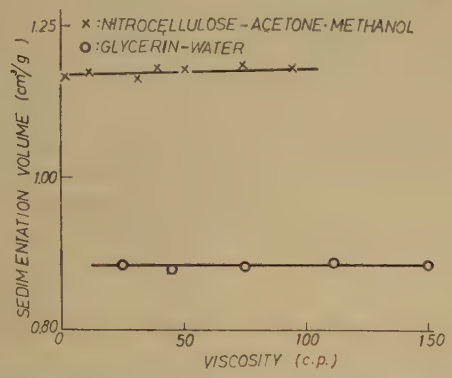


Fig. 3. Sedimentation volume of crushed glass powder (av. particle diam. 18.3 microns) in glycerin-water mixture and in nitrocellulose-acetone-methanol mixture.

Table 1

Sedimentation volume of crushed glass powder (av. particle diam. 29.7 microns) in aqueous solution of sodium carboxymethyl cellulose

conc. of C.M.C. soln. wt. %	viscosity of C.M.C. soln. c. p.	sedimentation volume cm^3/g
0	1.39	0.83
0.003	1.65	0.89
0.009	2.03	0.89
0.015	2.26	0.91
0.035	3.53	0.93
0.065	4.92	0.95
0.15	8.50	1.22
0.5	43.76	2.29

Reference

1) *Wolf, K. L.* and *R. Kurtz*, Z. angew. Chem. **66**, 739 (1954); *Wolf, K. L.* and *R. Wolf*, Kolloid-Z. **138**, 108 (1954).

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Über den Mechanismus der biochemischen und chemischen Peptid-Synthese (1)

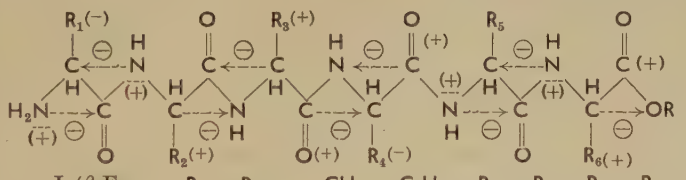
Von W. Lautsch

(Eingegangen am 16. Juli 1959)

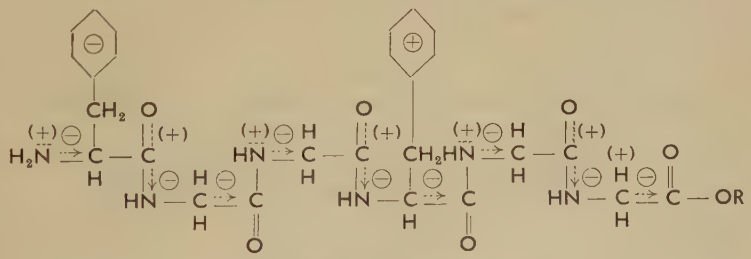
Kürzlich wurde ausgesprochen (2), daß die biologische Peptid-Synthese sich vermutlich unter der Einwirkung von *Polarisationskatalysatoren* vollzieht, und gezeigt, daß bei der Zyklisierung von Hexapeptiden mit aromatischen oder heterozyklischen Seitenketten in 1.4-Stellung eine Konstellation der α-Form (3) von Bedeutung und der Vorgang als Einschlußkatalyse zu betrachten ist. Dies ist auf Grund der *Triplett*-Struktur der α-Form von Peptiden verständlich.

Nur die *α-Form* (II) kann sich infolge entgegengesetzter Ladung von CO- und NH-Gruppen zum Zyklopeptid (III) zyklisieren, nicht dagegen die durch 1-Elektron-Bindung ausgezeichnete *β-Form* (I) [infolge gleichgeladener CO- und NH-Gruppe], diese lagert weitere Tripeptidreste entweder an die geladene NH- oder an die CO-Gruppe an unter Bildung polymerer Peptide.

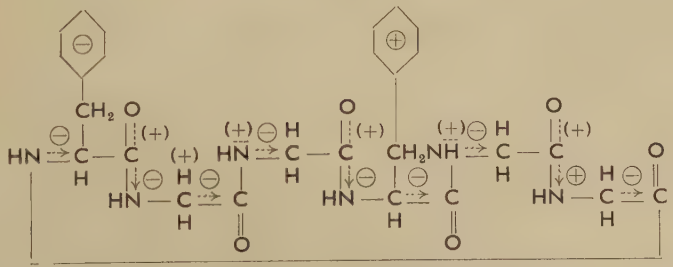
Für die Umwandlung von I in II und Zyklisierung zu III ist die Gegenwart eines α-Strukturierungs-(redox)katalysators erforderlich, der eine entgegengesetzte Ladung der Seitenkette in 1.4-Stellung bewirkt durch Elektronenabzug (IVa ⟶ IVb) oder Elektronenzufuhr (Va ⟶ Vb).



I (β-Form; $R_1 = R_4 = -CH_2-C_6H_5$; $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = H$)

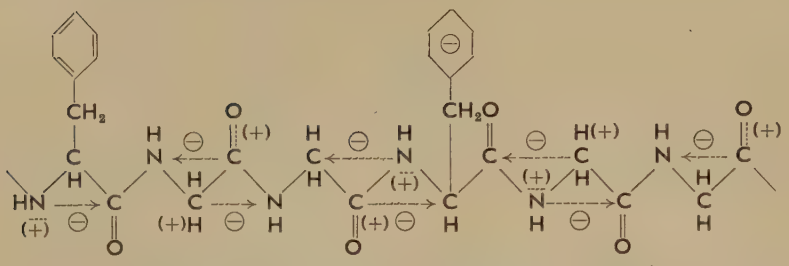


II (α-Form, Übergangszustand)

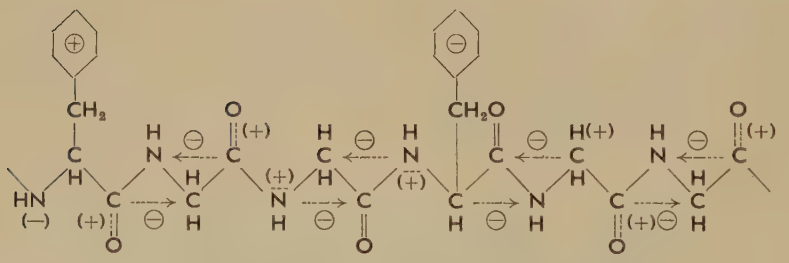


III (α-Form des Phe-digly-Phe-digly)

IVa IVb Va Vb



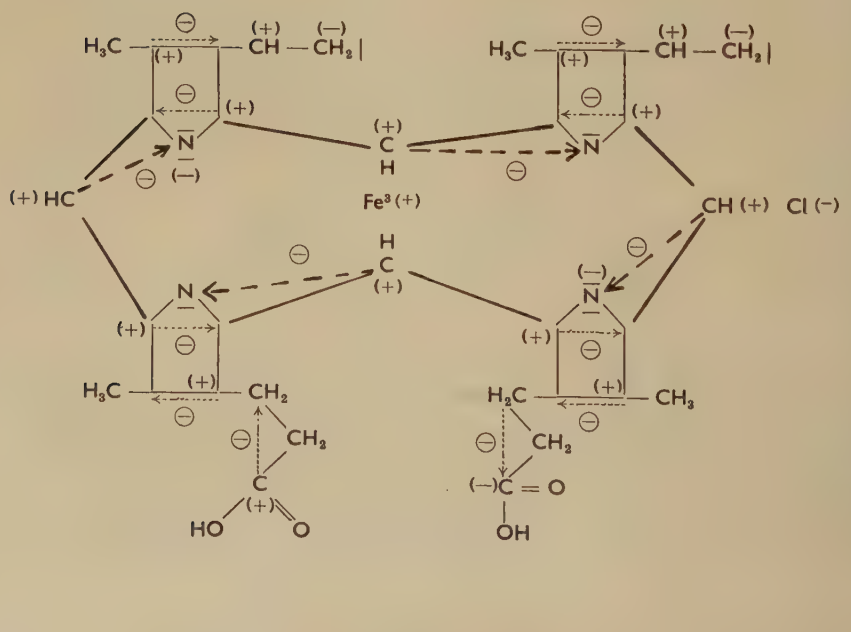
VI (polarisierte β-Form des Cyclo-Phe-digly-Phe-digly)



VII (polarisierte, elektronenisomere β-Form)

α-Struktur-Katalys. → III (α-Form)

Polymerisation → β-Polypeptid (VIII)



Tatsächlich bewirken (H-Brücken-lösende) *Polarisations*katalysatoren (z. B. Dichloressigsäure) die Umwandlung der α-Form des Zyklopeptids (III) in die polarisierte β-Form (VI). Letztere geht bei Einwirkung von α-*Strukturierungs*katalysatoren (z. B. Dimethylformamid) in die elektronenisomere, instabile β-Form (VII) über. Die elektronenisomere Form VII verwandelt sich teils in die optisch aktive α-Form des Zyklopeptids (III) zurück, teils polymerisiert sie zu dem β-Polypeptid VIII.

Der Schlüssel zur Interpretierung der α- und β-Elektronenleitung (4), wie auch der Mechanismus der biochemischen und chemischen Peptidsynthese ist unter Einbeziehung unserer morphologischen Befunde (5, 3) durch die Dreipunktsanordnungen der α-Form mit Triplett-Bindungen und der β-Form mit 1-Elektron-Bindungen gegeben.

Als Polarisationskatalysatoren fungieren Schwermetall-Komplexe mit Dreipunktsstrukturen, jedoch auch zyklische Disulfide und Zyklopeptide (vgl. III), die mit den entsprechenden Strukturen der Polypeptidkette in eine räumliche Wechselbeziehung treten können (Auflageaddukte) (6). Das Hämin (IX) besitzt auf Grund der *Fourier*-Analyse (7) einen *inneren* 16gliedrigen *polaren Ring* mit 4 aus je zwei Dreiringen aufgebauten Vierringen: Alle C-N-Abstände zeigen mit 1,34 Å genau den doppelten Betrag des Ionenradius des $Fe^{3(+)}$ ($2 \times 0{,}67$ Å), sie besitzen ionische Struktur auf Grund der magnetischen Messungen *Paulings*. Die α-β-Bindungen in den Pyrrolringen besitzen nur geringen „Doppelbindungs"-Charak-

ter (1,49 Å). Die elektrostatisch abstoßenden diagonalen Ladungen im durch 1-Elektron-Bindungen erzeugten Vierring bestimmen das Verhalten der Vinylgruppen wie auch den Triplett-Zustand des Molekels.

Einer reversiblen Knüpfung von Peptidketten unter dem Einfluß von Redoxkatalysatoren sind wir vermutlich bereits bei dem Studium der Cytohämin-poly(phenylalanin-glutaminsäuren) durch die „fortschreitende Trübung der zunächst klaren Lösungen" begegnet (8), Aggregationserscheinungen, die vom denaturierten Cytochrom *c* her, bei langem Stehen der Präparate an der Luft (9), Erhitzen usw., bekannt sind. In beiden Fällen fungiert offensichtlich die prosthetische Gruppe als Redoxkatalysator und bewirkt Polymerisation.

Schrifttum

1) 39. Mitteilung „Über Fermentmodelle" von *W. Lautsch* und Mitarb.

2) *W. Lautsch* und Mitarb., Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 33 (1957).

3) *W. Lautsch* und Mitarb., Chimia **13**, 129 (1959), s. Abb. 21 S. 148.

4) *W. Lautsch*, Der Mechanismus der Elektronenleitung in Peptidketten (im Druck).

5) *W. Lautsch* und Mitarb., Kolloid-Z. **161**, 1 (1958).

6) Vgl. 3) Abb. 24 S. 152.

7) *J. M. Robertson*, J. Chem. Soc. **1935**, 615; **1936**, 1195.

8) *W. Lautsch*, H. *Gnichtel*, *I. Gnichtel* und *E. Höfling*, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955).

9) *D. Keilin*, Proc. Roy. Soc. (London) Serie B **122**, 303 (1937).

10) *D. Keilin*, *E. F. Hartree*, Nature (London) **145**, 939 (1940).

Buchbesprechungen

Einführung in die theoretische organische Chemie. Von *H. A. Staab*-Heidelberg. XII, 760 Seiten mit 94 Abbildungen und 88 Tabellen (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 46,—.

Die Schwierigkeit, physikalische Chemie und organische Chemie zu koordinieren, liegt nicht allein darin, daß man in ersterer mathematisch-quantitativ, in letzterer dagegen mehr intuitiv-qualitativ, „in Erscheinungen" – um mit *Liebig* zu reden – zu denken pflegt. Sie ist vielmehr auch dadurch gegeben, daß die physikalische Chemie allgemeine Gesetze zu ergründen sucht – *Ostwald* sprach deshalb von allgemeiner statt physikalischer Chemie –, während die individualistische organische Chemie von einer Unzahl von Einzelbeobachtungen über Stoffe mit ihren physikalischen Eigenschaften und Ungefährwerten von Reaktionsgeschwindigkeiten und deren Verhältnissen ausgeht und ausgehen muß. Diesen Unterschied, der naturgemäß eine verschiedene Mentalität des physikalischen und des organischen Chemikers zur Folge hat, erkennt der Verfasser klar und hebt ihn auch gleich am Anfang seines Werkes hervor. Der genannten Schwierigkeit sieht sich aber ebenso wie der Lernende auch der Didaktiker gegenüber. Es ist für diesen schwierig, von allgemeinsten Gesichtspunkten aus in das fein verästelte Gerüst der organischen Chemie vorzudringen, wenn er so in ihre Theorie einführen will. Aus dieser Erkenntnis heraus hat der Verfasser bewußt auf das Eindringen in einen wichtigen Teil der organischen Chemie, nämlich deren Reaktionskinetik, verzichtet, erkennend, daß die derzeit üblichen Formulierungen, welche Übergangszustände während der Reaktionen erfassen wollen, noch reichlich unvollkommen sind – aus der „Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit" (S. 580) kann tatsächlich der Organiker für seine Versuche heute noch keinen nennenswerten Nutzen ziehen.

Aber auch bei der Beschränkung auf die Ermittelung der Konstitution mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden bleiben der Schwierigkeiten der Darstellung genug. Sie liegen, philosophisch betrachtet, in derselben Richtung wie bei älteren Lehrbüchern der Chemie, sofern diese frühzeitig mit dem unbestimmten Begriff der „Affinität" operieren zu müssen glaubten. Heute freilich braucht man nicht mehr mit ähnlich unklaren Begriffen zu beginnen, da das Zustandekommen chemischer Bindungen im Grundsätzlichen bekannt ist. Aber zu dessen Verständnis ist eine sehr weitgehende physikalische wie auch mathematische Schulung erforderlich. Eine vereinfachte Betrachtung, wie sie der Verfasser gleich zu Anfang (S. 7) mit der *Schrödinger*-Gleichung gibt, täuscht den Leser nur zu leicht über die Arbeit hinweg, die er hinter sich bringen muß, um wirklich zum vollen Verständnis der derzeitigen physikalischen Erkenntnis zu gelangen. Zu leicht wird er wegen der äußeren Form der Gleichung und des Ausdrucks „Eigenfunktion" dazu verleitet anzunehmen, es handele sich hier um die gleichen mathematischen Operationen wie bei den ihm bekannten mathematischen Funktionen, wenn auch der Verfasser (S. 9) ausdrücklich von formalen Analogien spricht. Zu einer selbständigen Anwendung der *Schrödinger*-Gleichung auf chemische Probleme wird der Leser in dem ganzen Werke sowieso nicht geführt; sie kommt später praktisch nicht mehr vor. Die mit ihr zusammenhängenden physikalischen Vorstellungen wären daher wohl besser ohne Eingehen auf das mathematische Gewand entwickelt worden, bei welchem ein Leser, der einer Sache auf den Grund zu gehen gewohnt ist, sich gleich im Anfang fragt: „Hier stock' ich schon, wer hilft mir weiter fort?" So weit, daß man nach dem Studium des Buches etwa befähigt wäre, Rechnungen zu verstehen, wie sie sich beispielsweise in Arbeiten von *M. J. S. Dewar* oder *B. Pullman* finden, wird man nicht geführt. Dies kann auch nicht der Sinn des als Einführung gedachten Werkes sein.

Sieht man nun aber einmal von der didaktisch außerordentlich schwierigen Problematik, schwierigst zu verstehende physikalische Grundlagen gleich im Anfang zu vermitteln, ab, so muß man bei fortschreitender Lektüre feststellen, daß das Werk als Ganzes eine beachtenswerte wissenschaftliche Leistung von hohem Niveau darstellt. Freilich gehen, wie der Verfasser selbst zugibt, einige Abschnitte, besonders diejenigen über Elektronen- und Kernmagnetismus, wieder erheblich über den Rahmen einer Einführung hinaus und führen weit in das Gebiet der reinen Physik hinein.

An der Darstellung zu rühmen ist die durchweg kritische Einstellung, welche insbesondere im 1. Kapitel den modernen Theorien der chemischen

Bindung und im 3. Kapitel, das die intramolekularen Wechselwirkungen behandelt, bei der Behandlung der Substituenteneffekte zum Ausdruck kommt. Sie zwingt den Leser ebenso zum Nachdenken wie zu eigener Meinungsbildung. Eine für ein theoretisches Werk ungewöhnliche Neuerung ist im 2. Kapitel die zusätzliche Schilderung experimenteller Methodik bei der Mikrowellen-, Infrarot-, Raman- und U.-V.-Spektroskopie, sowie der Meßmethoden für Magnetismus und Kernresonanz. Diese Verknüpfung von Praxis und Theorie trägt zum besseren Verständnis der letzteren bei. Wenn in den genannten Fällen der Praxis so viel Platz eingeräumt worden ist, so hätte man allerdings gerechterweise bei der optischen Aktivität ein Eingehen auf das Prinzip der Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse erwarten dürfen.

Verhältnismäßig kurz kommen die Tautomerie-Gleichgewichte weg, die im 4. Kapitel im Anschluß an die eingehende Besprechung der Säuren-Basen-Gleichgewichte behandelt werden, ferner die das 5. Kapitel bildenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Auf die Besonderheiten bei hochmolekularen Stoffen wird dort nur mit einem kurzen Hinweis auf die Viskosität eingegangen. Auch sonst findet sich über diese wenig, bei der Röntgenstrukturanalyse sind nur die Proteine behandelt. Der kolloide Zustand wird nicht einmal gestreift, so daß speziell der Kolloidchemiker nicht auf seine Rechnung kommt.

Von Kleinigkeiten sei nur ein Druckfehler im Geleitwort von *R. Kuhn* angemerkt, da er gleich im Anfang auffällt: Es muß *F.* statt *L. Wöhler* heißen.

Alles in allem: Der Leser, wenn er nicht Physiker oder physikalischer Chemiker ist, möge sich nicht zu Beginn durch die *Schrödinger*-Gleichung abschrecken lassen, die nun einmal für den Organiker kein aussichtsreicher Gipfel ist, von dem aus er sein Gebiet überblicken kann; auch wenn er diesen hohen Berg umgeht, kann er reichen Gewinn vom Studium des Werkes haben.

W. Hückel (Tübingen)

Advanced Analytical Chemistry (Analytische Chemie für Fortgeschrittene). Von *L. Meites* und *H. C. Thomas*-Brooklyn, N. Y. XI, 540 Seiten mit 85 Abb. und 18 Tab. (New York-Toronto-London 1958, McGraw-Hill Book Company, Inc.) Preis: geb. s 69/—

Das Anliegen dieses Buches ist, diejenigen Methoden der modernen analytischen Chemie, die auf physikalisch-chemischen Messungen beruhen, in ihren theoretischen Grundlagen zwar elementar, aber doch so ausführlich zu behandeln, daß der Benutzer dieser Verfahren nicht nur deren Prinzip versteht, sondern daß er auch Kenntnis davon erhält, welche Faktoren im einzelnen die Genauigkeit der Ergebnisse beeinflussen. Erst in zweiter Linie wird das Instrumentelle der betreffenden Analysenverfahren berücksichtigt. Hierin kommt der Charakter des Werkes als Lehrbuch, welches neben einem praktischen Kurs über moderne Methoden der analytischen Chemie benutzt werden soll, klar zum Ausdruck: Der Student wird in dem zugehörigen Praktikum die wesentlichsten Meßinstrumente kennenlernen. Ein Leser des Buches, der keine Gelegenheit hat, an einem solchen Kurs teilzunehmen, wird sich über die zur Verfügung stehenden Instrumente, über ihre Arbeitsweise und ihren Anwendungsbereich aus Spezialwerken unterrichten müssen. Zu diesem Zweck wird zu jedem Kapitel weiterführende Literatur, fast ausschließlich amerikanischen Ursprungs, aufgeführt.

Im einzelnen werden nach einer Einführung über Ionengleichgewichte in Lösung folgende Verfahren besprochen: Potentiometrie, p_H-Messung, Konduktometrie, Polarographie und amperometrische Titration, Elektrolyse, Colorimetrie und Spektralphotometrie im sichtbaren und ultravioletten Bereich, Infrarotabsorption (dieser Artikel wurde von *R. P. Bauman* beigesteuert), radiochemische Methoden und Ionenaustausch einschl. Chromatographie. Daß eine derartige Vielzahl von Methoden auf weniger als 350 Seiten Text nur in einem Umfang behandelt werden können, wie es etwa einem guten Lehrbuch der physikalischen Chemie entspricht, ist verständlich. Aber abgesehen von der an sich schon begrüßenswerten Zusammenfassung aller Arbeitsweisen in einem handlichen Band liegt der Wert dieses Werkes in der Sicht aller Probleme vom Standpunkt der Analytischen Chemie aus. Durch die Mitteilung und Diskussion vieler Einzelheiten, die bei der rein physikalisch-chemischen Behandlung der Sachverhalte meist im Hintergrund bleiben, erhält der Leser ausgezeichnete Information. So wird z. B. im Kapitel „Potentiometric measurements" das Flüssigkeitspotential nicht nur in seinem Zustandekommen erklärt, sondern es werden zahlreiche Beispiele für die Größe der Potentialdifferenzen unter analytischen Bedingungen aufgeführt. Ebenso werden bei den Indikatorelektroden nach Erläuterung ihrer Arbeitsweise präzise Angaben gemacht über die Anwendungsgrenzen der Platinelektrode oder bimetallischer Systeme, über das unterschiedliche Verhalten einfacher und amalgamierter Bleielektroden und dergl. mehr. Auch Vor- und Nachteile der gesättigten und der 0,1 N Kalomelelektrode werden gegeneinander abgewogen. Der auf diese Weise in die Problematik jeder Potentialmessung Eingeführte wird nicht mehr so leicht der Versuchung unterliegen, dem mit einem der modernen Potentiometer in so bequemer Weise erzielbaren Meßergebnis unbedingte Richtigkeit zuzuschreiben. Ähnliches gilt für alle Kapitel, die jeweils eine knappe, aber gute Einführung in die Grundlagen der Methoden und das Meßprinzip gewähren, wobei immer wieder den Besonderheiten der analytischen Anwendung Rechnung getragen wird. Am Ende jedes Kapitels wird dem Leser durch Fragen (von denen etwa ein Viertel mit Auflösungen versehen ist) Gelegenheit gegeben, sein Verständnis zu überprüfen und zu vertiefen.

Es ist wohl unvermeidlich, daß die Ansichten, in welchem Umfang die einzelnen Verfahren in einer solchen Gesamtübersicht beschrieben werden sollten, verschieden sind. Der Referent bedauert u. a., daß in dem Kapitel über p_H-Messungen auf andere als rein wäßrige Systeme nicht eingegangen wird, doch sollen hier und da mögliche Einwendungen nicht die Beurteilung des Werkes als wertvolle und unbedingt lesenswerte Bereicherung der analytischen Lehrbuchliteratur beeinträchtigen.

Ganz eigener Prägung ist der etwa ein Fünftel des Umfanges einnehmende praktische Teil. Statt, wie sonst meist üblich, zu jedem der besprochenen Analysenverfahren eine größere Zahl typischer und vor allem praktisch wichtiger Beispiele mit entsprechender Analysenvorschrift zu geben, schlagen die Verfasser vor, an einigen wenigen Substanzen, wie dem Bleijodid, dem Silberacetat und einigen weiteren, nacheinander die verschiedenen Ver-

fahren anzuwenden. Sie geben also z. B. Vorschriften, um an selbst hergestelltem Bleijodid das Löslichkeitsprodukt zu bestimmen durch potentiometrische Messungen mit einer Bleielektrode, mit einer Silberelektrode zweiter Art und mit einer Jod/Jodid-Elektrode, ferner auf konduktometrischem und polarographischem Wege und durch amperometrische Titration. Hierdurch lernt der Student natürlich ausgezeichnet, Genauigkeit und Zweckmäßigkeit der einzelnen Verfahren in dem gegebenen Fall gegeneinander abzuwägen.

Das Buch kann jedem, der sich im Zusammenhang über die physikalisch-chemischen Arbeitsweisen der Analytischen Chemie orientieren möchte, nachhaltig empfohlen werden. Es bleibt zu hoffen, daß eine ähnliche deutsche Buchveröffentlichung dem Unterricht in quantitativer Analyse neue Impulse geben wird. *C. Mahr* (Marburg)

Surface Chemistry, Theory and Applications (Theorie und Praxis der Grenzflächenchemie). Von *J. J. Bikerman*-Cambridge, Mass. X, 501 Seiten mit 160 Abb. und 64 Tab. (New York 1958, Academic Press, Inc.) Preis: geb. $ 15.—.

Der Verfasser vertritt die Ansicht, daß das Gebiet der Grenzflächenchemie in den Lehrbüchern und Vorlesungen der physikalischen Chemie in nicht ausreichender und z. T. auch veralteter Weise behandelt wird. Er hat daher seine vor etwa 10 Jahren erschienene Monographie „Surface Chemistry for Industrial Research" neu bearbeitet mit der Absicht, sich nunmehr auch an die Studenten und Wissenschaftler der Hochschulen zu wenden. Dr. *Bikerman*, vom Massachusetts Institute of Technology, hat damit den nicht leichten Versuch unternommen, auf 500 Seiten das gesamte, außerordentlich heterogene Gebiet der Grenzflächenerscheinungen in einer Weise darzustellen, die sowohl für den Wissenschaftler als auch den Praktiker nützlich sein soll.

Schon die Einteilung des Stoffgebietes ist nicht ganz einfach, wenn man beispielsweise bedenkt, daß so unterschiedliche Erscheinungen wie der „skin-Effekt" bei Hochfrequenzströmen oder die wasserabweisenden Eigenschaften der menschlichen Haut zu behandeln sind. Der Verfasser unterteilt das Buch nach dem Aggregatzustand der die Grenzfläche bildenden Phasen in 5 Abschnitte: flüssig/gas, flüssig/flüssig, fest/gas, fest/flüssig und fest/flüssig/gas bzw. fest/flüssig/flüssig. Dies führt notwendigerweise zu einer mehr beschreibenden Darstellung; lediglich die elektrischen Erscheinungen werden in einem gesonderten 6. Abschnitt besprochen, während beispielsweise die grundlegenden thermodynamischen Beziehungen nicht ausführlich und im Zusammenhang behandelt werden.

Einige Bemerkungen zu dem Abschnitt „fest/gas" mögen dazu dienen, die Darstellungsweise des Autors etwas näher zu kennzeichnen. Der bei Festkörpern bestehende Unterschied zwischen Freier Oberflächenenergie und Oberflächenspannung wird nicht klar herausgearbeitet, ebensowenig wie derjenige zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption. Bei den Adsorptionsisothermen werden lediglich die *Freundlich*sche und *Langmuir*sche Isotherme aufgeführt, wobei bekanntlich letztere, von hochporösen Adsorbentien abgesehen, nur bei der Chemisorption zutreffend ist. Die BET-Methode, welche für die Bestimmung von Oberflächengrößen grundlegend ist, wird nicht besprochen. Auch bei der für praktische Zwecke besonders wichtigen Permeabilitätsmethode sind weder die Grundlagen noch die Ausführung so dargestellt, daß die Angaben für den Praktiker wirklich von Nutzen sein dürften.

So gewinnt man an zahlreichen Stellen des Buches den Eindruck, daß der Verfasser nicht immer der Gefahr entronnen ist, sich in Einzelheiten zu verlieren, ohne daß es ihm gelungen wäre, das Wesentliche der Erscheinungen und die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten knapp und übersichtlich darzustellen. Trotzdem wird der Praktiker aus den verschiedensten Industriezweigen viele nützliche Hinweise und Anregungen vor allem auch in den zahlreichen Literaturangaben finden, so daß die Anschaffung des Buches allen Industrielaboratorien, die sich mit Problemen der Grenzflächenchemie beschäftigen, empfohlen werden kann. Als Grundlage für den Unterricht dürfte das Buch allerdings weniger in Betracht kommen.

R. Haul (Bonn)

Biochemie der Hormone. Von *Th. Bersin*-St. Gallen. VIII, 342 Seiten mit 16 Abbildungen (Leipzig 1959, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Ohne Preisangabe.

Das große in zahlreiche Spezialdisziplinen unterteilte Fachgebiet der Endokrinologie unter dem ordnenden Aspekt der Biochemie darzustellen und zusammenzufassen, ist ein mit Schwierigkeiten verbundenes Vorhaben: denn obschon die Erkenntnisse der letzten Jahre für einige Hormone neben der Aufklärung ihrer chemischen Struktur auch für ihren Wirkungsmechanismus eine Eingliederung in das System biochemischer Reaktionsabläufe erkennen lassen, bleibt für viele andere Hormone die Beziehung zur physiologischen Chemie noch peripherer Natur und beschränkt sich auf eine Aufzählung mehr oder weniger komplexer Hormonwirkungen auf den Stoffwechsel. Schwerpunkt und Wert monographischer Darstellungen über die Hormone bildet daher – wie im vorliegenden Buch – die durch kritische Literaturauswertung gewonnene Übersicht über das Gesamtgebiet.

Bezüglich der Definition des Hormonbegriffes ist der Autor einer großzügigen Auslegung gefolgt und bezeichnet alle „durch enzymatische Biosynthese hervorgebrachten Effektoren des Stoffwechsels" als Hormone. Die herkömmliche Klassifikation der Hormone wurde teilweise aufgegeben und an ihre Stelle der Versuch einer Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten gesetzt. Dabei bilden die Hormone als Einzelindividuen 3 Hauptgruppen (mit 200 Seiten gleichzeitig das Kernstück des Buches): 1. die glandulären Peptid- und Proteohormone, 2. die Steroidhormone, 3. die Hormonoide.

Die erste Gruppe umfaßt die Wirkstoffe der Drüsen mit innerer Sekretion, soweit es sich chemisch um Peptide oder Proteine handelt (Hormone der Schilddrüse, des Pankreas, der Nebenschilddrüse der Hypophyse sowie der Gehirnhormone).

Auch die Zusammenfassung der Steroidhormone in einer besonderen Gruppe erscheint gerechtfertigt, obgleich hier an Stelle der Ordnung nach Androgenen, Östrogenen und Gestagenen eine durch die chemische Struktur gegebene Unterteilung in C_{21}-, C_{19}- und C_{18}-Steroide nahegelegen hätte. Für die dritte Gruppe wurde der neue Begriff der „Hormonoide" geprägt. Er wird definitionsgemäß auf alle jene „hormonähnlichen Substanzen" angewandt, die „zwar Stoffwechseleffektoren darstellen, denen jedoch gewisse Merkmale der typischen Hormonwirkung fehlen". Diese Definition bietet zwar einerseits einen weiten Spielraum für die

Handhabung des Hormonbegriffes, macht es jedoch andererseits unmöglich, die Ordnung der Hormone nach ihrer chemischen Struktur konsequent zu Ende zu führen. So finden sich hier chemische Vertreter aller jener Stoffklassen zusammen, die nicht der Gruppe 1 oder 2 zugeordnet werden konnten: Catecholamine (mit Adrenalin und Noradrenalin), Tryptophanabkömmlinge, Histamin, Acetylcholin, gastro-intestinale Hormone, blutdruckwirksame Peptid- und Proteohormone u. a., sowie einige sonst nicht unter die Hormone aufgenommene Verbindungen wie Heparin und Adenosinpolyphosphate.

Je ein Abschnitt über „Allgemeine Eigenschaften der Hormone der Tierwelt und des Menschen" (90 S.), in dem stoffliche, präparative, biologische Fragen sowie praktische Verwendung behandelt werden, und über „Die allgemeine Bedeutung der Hormone" [Zusammenhänge mit Wachstum, Differenzierung, Ernährung, Alter, Nervenstoffwechsel und Hormonsynergismen (27 S.)] bilden den Rahmen dieser Monographie.

Das Buch zeichnet sich in allen Kapiteln durch sorgfältige Berücksichtigung der neueren Literatur aus, die bis zum Jahre 1957 (einschl.) aufgenommen wurde. Viele Einzelbefunde über Fortschritte der Strukturaufklärung, chemische Synthese und Stoffwechseleffekte wurden eingeordnet, aber auch pharmakologisch-endokrinologische Probleme wie Stoffwechseleffekte der Sympathikomimetika, Histaminliberatoren, Ganglienblocker, Antikoagulantien u. a. behandelt. Ebenso wird auf therapeutische Verwendungsmöglichkeiten der Hormone und auf Beziehungen zu den therapeutisch wirksamen Hormonanalogen eingegangen.

Allerdings werden bei dieser systematischen Zusammenstellung auch die noch vorhandenen Lücken – besonders auf den Sektoren der Biochemie – deutlich sichtbar. So muß z. B. die Biosynthese der Hormone im ersten Abschnitt des Buches pauschal auf 8 Seiten abgehandelt werden, und auch andere vorwiegend biochemische Fragestellungen wie chemischer Angriffspunkt, Inaktivierung oder Abbau bleiben in vielen Fällen unbeantwortet, zumal, wenn über die chemische Konstitution des betreffenden Hormons noch keine Klarheit herrscht. Da diese Einschränkungen jedoch in der Natur des Themas liegen, bleibt das eigentliche Anliegen des Autors, nicht nur dem Biochemiker, sondern auch dem interessierten Fachvertreter der Grenzgebiete eine kurze Darstellung der hormonalen Stoffwechselregulation in in die Hand zu geben, verdienstvoll.

E. Buddecke (Tübingen).

Das Problem der Zellpermeabilität. Von *A. S. Troschin*-Leningrad. Aus dem Russischen übersetzt von *W. Höppner*. XII, 396 Seiten mit 118 Textabbildungen und 82 Tabellen. (Jena 1958, Gustav Fischer Verlag). Preis: geb. DM 40,20.

Das für Physiologie, Kolloidik, Medizin und sogar für Landwirtschaft bedeutsame Buch erstrebt einen einigermaßen erschöpfenden Überblick über die neuere Literatur und will die Zellpermeabilität auf eine neue Konzeption gründen. Die beiden Vorworte des Übersetzers und des Herausgebers (*D. Nassonow*) der russischen Ausgabe von 1956 lassen ebenso wie eine kurze Einführung zu Beginn bereits erkennen, wie das weithin gängige Membranprinzip der Permeabilität der Gesamtzelle abgelehnt und durch das Bild des membranlosen Protoplasmas ersetzt wird. An die Stelle des Prinzips selektiver Diffusion durch eine als nur hypothetisch zurückgewiesene Membran wird das Prinzip der Stoffverteilung zwischen Protoplasma und seinem Medium gesetzt (*Sorptionstheorie der Permeabilität*). Ähnliche Deutungen gehen, wie den Lesern der Kolloid-Z. geläufig sein kann, bereits auf *Martin H. Fischer* zurück, welcher die Membrantheorie einer kritischen Revision unterzog und etwa die Amöbe mit einer Fibrinflocke verglich (sein 2bändiges Werk über die „Kolloidchemie der Wasserverbindung" ist leider vergriffen). Wegen der abzulehnenden Membran kommt für *Fischer*, wenn man von einigen vorsichtigen Vorbehalten absieht, ein osmotischer Druck nicht mehr in Betracht, sondern für die Wasserbindung des Protoplasmas – insbesondere bei Ödemen – sind ihm Quellung und Entquellung die wesentlichen Faktoren. Es ist gewiß richtig, daß sich an dem einfachen Modell der Fibrinflocke schon manches von den Phänomenen der Zelle zeigen läßt. Dennoch braucht das Membranproblem darum nicht völlig abgetan zu sein. Schon *R. E. Liesegang*, welcher allerdings im Literaturverzeichnis des Buches fehlt, hat zeigen können, wie man auch bei Annahme eines hüllenlosen Protoplasmas Phänomene, wie Permeabilität, Diffusion, Osmose usw., weit mehr zu berücksichtigen hat, als es *Fischer* glaubte, abgesehen davon, daß die nicht zu leugnende Membrannatur etwa der Blutgefäßwandungen, welche in physiologischen Zuständen ein in gewissem Sinne gleichfalls osmotisches *Donnan*-Gleichgewicht der Wasserverteilung ermöglichen, das Membranprinzip zu beachten zwingt. Hüllen sind ferner nicht wegzustreiten, ja neuerdings gar schon durch elektronenmikroskopische Darstellung erwiesen, bei Tröpfchen von Milch, Latex und anderen natürlichen Emulsionen, und ebenso wenig zu übersehen sind die Hüllen abgebauter Substanzen um Proteinleptonen. Es ist bekannt, wie auf den einzelnen Teilchen in gesetzmäßiger Ordnung eine Adsorptionshülle orientiert ist, wie sich elektrische Doppelschichten um einzelne Leptonen ausbilden und Wassermolekeln nach Dipol-Prinzipien ordnen. Was für eine unerhörte Fülle von Möglichkeiten, ja Wahrscheinlichkeiten, muß daraus für ein so kompliziert zusammengesetztes System wie das Protoplasma folgen! An dieser Stelle aber müssen wir es uns versagen, etwa den Anteil abzuschätzen, den man besser der einhüllenden Membran oder lieber dem protoplasmatischen Inhalt zuweisen möchte. Hinwiederum hat *Liesegang* selber darauf hingewiesen, daß man in sehr vielen Fällen bei chemischen Umsetzungen in gallertigen Medien trotz haarscharfer Abgrenzungen keine Membran anzunehmen braucht. Es ist jedoch nicht einzusehen, warum sich nicht an der äußeren Begrenzung des Protoplasmas besondere chemische und strukturelle Differenzen gegen das Milieu einstellen sollen, wie es auch das *Gibbs*sche Theorem der Akkumulation oberflächenaktiver Stoffe an der Oberfläche fordert.

Wenn Verf. die Membrantheorie und damit ihre sämtlichen Varianten, wie die Lipoidtheorie *Overtons*, die Mosaiktheorie *Nathansohns*, die Ultrafiltertheorie *Ruhlands* und *Michaelis'* und die Lipoidfiltertheorie *Collanders* und *Höbers* fallen läßt und nicht jede Zelle als Osmometer mit wäßriger Lösung von Kolloiden und Kristalloiden ansieht, die einen osmotischen Druck in gleicher Höhe wie das umgebende Medium entwickeln, so übersieht er keineswegs die abweichende Organisation der differenzierten Pflanzenzelle mit ihrem morphologisch abgesonderten Vakuolenraum, wobei der

Tonoplast als semipermeable Membran fungiert. Aber tierische und vakuolenfreie Pflanzenzellen zeigen Abweichungen vom osmotischen Gesetz, welche Verf. nicht mit der Annahme „gebundenen" Wassers korrigieren will. Grundlegend ist die Auffassung des Protoplasmas als *Komplexkoazervat* (in geringer Modifikation zu dem Schöpfer des Begriffes, *Bungenberg de Jong*), in welchem das Wasser an die Eiweißkomponente gebunden ist und dadurch andere Lösungseigenschaften als das „freie" Wasser des Mediums annimmt. Ferner zeigt die Eiweißkomponente das Vermögen, gelöste Stoffe teils chemisch zu binden, teils zu adsorbieren, und wird dadurch befähigt, manche Stoffe im Innern des Protoplasmas zu konzentrieren. Dabei hängt das Sorptionsniveau der Proteine vom physiologischen Zustande des Protoplasmas ab und variiert außerdem mit dem Stoffwechsel der Zelle, wodurch also die Akkunulation von Substanzen im Zellinnern reguliert wird. Alle diese Vorstellungen werden nun nicht als (Arbeits-)Hypothese entwickelt, sondern aus der Analyse zahlreicher Experimentaluntersuchungen abgeleitet. Versuche mit markierten Atomen und Ergebnissen anderer neuerer Untersuchungsverfahren werden gegen die Membrankonzeption zusammengetragen, Bemühungen spekulativer Überwindung der Schwierigkeiten zurückgewiesen und an experimentellen Arbeiten russischer und anderer Autoren gezeigt, daß zwischen der Konzentration eines Stoffes in der Zelle C_c und jener desselben im Medium C_s die Beziehung:

$$C_c = C_s K \left(1 + \frac{A_\infty}{C_s K + \alpha}\right)$$

besteht, wenn die Konstante K das Vielfache der Löslichkeit des Stoffes in der intrazellularen Phase zur Löslichkeit in der extrazellularen des Mediums bezeichnet und A_∞ bzw. α weitere Konstanten sind, welche den Grenzwert bzw. den Anstiegwinkel der Isotherme der Adsorption oder chemischen Bindung charakterisieren. Die Konzentration des Stoffes im Zellinnern wächst danach proportional C_s, A_∞ und K, nimmt aber ab mit α. Unter bestimmten Versuchsbedingungen lassen sich diese Konstanten für eine Reihe von Stoffen bestimmen. Die geringere Löslichkeit der Stoffe innerhalb der Zelle und die Variation von K für verschiedene Stoffe wird darauf zurückgeführt, daß alles protoplasmatische Wasser wie in Koazervaten gebunden ist. Darauf weisen auch die Unmischbarkeit des Protoplasmas mit dem wäßrigen Medium und die starke Abweichung des Verteilungskoeffizienten K von 1, sein unterschiedlicher Wert für verschiedene Substanzen und seine Unabhängigkeit von der Konzentration der Substanz in der umgebenden Flüssigkeit hin, d. h. auch der Begriff des „nichtlösenden Raumes" wird abgelehnt. Die ungleiche Aufnahme von Stoffen aus dem Medium wird mit verschieden starker Bindung an die Protoplasmakolloide nicht mit ungleicher Löslichkeit im Protoplasma gedeutet. Solcherart wird die Abhängigkeit der Permeabilität von der als hypothetisch verworfenen semi-permeablen Membran abgelehnt und durch *Bedingtheit durch die Sorptionsaktivität des lebenden Protoplasma* ersetzt. Ihren Wert bestimmt der Koeffizient Q als das Verhältnis der Konzentration des betr. Stoffes in der Zelle zu jener desselben im Medium bei Diffusionsgleichgewicht. Nicht das *Fick*sche Gesetz bildet die Grundlage der Zellpermeabilität, diese wird vielmehr bei jeder Substanz durch deren Permeationskonstante P charakterisiert, und der Wert von P ist – abweichend vom *Fick*schen Gesetz – von der Konzentration im Medium abhängig. Nach dieser Auffassung ist eine Unterscheidung der physikalischen von der physiologischen Permeabilität (im Sinne von *R. Höber*) unrichtig. Als Folge adsorptiver oder chemischer Bindung von Stoffen im Zellinnern bzw. ihrer Freisetzung in der Zelle kann es auch eine *Permeation gegen das Konzentrationsgefälle* nach innen bzw. außen geben. Man mag zu der vertretenen Deutung stehen wie man will, man wird erkennen, wie mindestens der Anspruch der Membrantheorie auf *universalen* Geltungsbereich nicht berechtigt erscheint, und das gilt dann auch, wie weiter ausgeführt wird, wenn etwa Phänomene, wie Regulation des Stoffwechsels, Erregung und Fortleitung nervlicher Impulse, bioelektrischer Potentiale, Narkose usw. einseitig mittels der Membrankonzentration erklärt werden sollen. Verf. will keineswegs bestreiten, daß in manchen Fällen osmotische Phänomene realisiert sind, aber bedeutsamer ist nach ihm das Sorptionsprinzip. Gewiß hätte er da als exemple par excellence hierfür auch noch die leider unerwähnt gebliebene Plasmorrhyse heranziehen können, bei welcher, wie Ref. (in Protoplasmatologia Bd. II. C. 7c, Wien 1958) ausgeführt hat, neben dem osmotischen auch der onkotische Druck erhebliche Bedeutung erlangt.

Zum Schluß sei noch ein kurzer Blick auf die *Anlage* des Buches gestattet. Die der Einführung folgenden vier Kapitel befassen sich mit einer Kritik der Membrantheorie (2) und dem Vergleich des Protoplasmas und der stofflichen Verteilung desselben gegen das Medium (2). Die nächsten vier Kapitel behandeln die Permeabilität von Nichtelektrolyten (Zucker, Harnstoff, Kreatinin, oberflächenaktive Stoffe), organischen Säuren (Amino-, Ascorbin-, Pyrotrauben-, Harnsäure), Vitalfarbstoffen und Anionen und Kationen von Mineralstoffen. Je ein Kapitel ist ferner der Mineralstoffverteilung gegen das Medium, den Beziehungen zwischen Permeabilität und Stoffwechsel, der Bioelektrik der Zelle (Ursache von Potentialen, Leitfähigkeit der Zelle, Impedanz), der Wasserverteilung gegenüber dem Milieu und der Schutzwirkung der Nichtelektrolyte gegen Salzschädigungen gewidmet. Ein zusammenfassender Rückblick bildet den Abschluß. Gegenüber dem russischen Originalwerk sind in der Übersetzung noch Ausführungen zur Irritabilitätstheorie von *Heilbrunn*, zur Tätigkeit sekretierender und resorbierender Epithelzellen und zur Anionenatmung *Lundegårdh*s hinzugekommen, sowie Literaturhinweise ergänzt worden. Einen wesentlichen Teil bildet dann die Bibliographie, die 37 Seiten von russischen Autoren (mit daneben gestellter Übertragung der Titel) und 30 Seiten anderer Arbeiten umfaßt. Ein fast 27 Seiten füllendes Register der Personennamen und Sachgegenstände bildet den Schluß des gut ausgestatteten Buches, dessen hohen Wert für die genannten einschlägigen Arbeitsrichtungen ihm sicher Beachtung und die Verwendung zum Nachschlagen sichert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Chemie der Azofarbstoffe. Von *H. Zollinger*-Basel. 308 Seiten mit 19 Abb. und 1 Farbtafel (Basel und Stuttgart 1958, Birkhäuser-Verlag). Preis: geb. DM 36,25.

Seit dem Erscheinen der Monographien von *K. Holzach*, „Die aromatischen Diazoverbindungen" (Stuttgart 1947) und von *K. H. Saunders* „The Aromatic Diazo-Compounds" 2. Aufl. (London 1949) sind inzwischen zehn Jahre vergangen, in

denen unsere Vorstellung über die Chemie der Azoverbindungen durch Forschungsbeiträge von vielen Seiten manche Wandlung erfahren hat.

Mit dem Erscheinen von *H. Zollingers* Buch: „Chemie der Azofarbstoffe" schließt sich nun eine schmerzlich empfundene Lücke. Ergibt sich hieraus schon eine hinreichende Rechtfertigung für die Existenz des Buches, so um so mehr wegen der Auswahl und einzigartigen Darstellungsart des behandelten Stoffes.

Zollinger stellt die *physikalisch-organische Betrachtungsweise*, vom Standpunkt des organischen Chemikers aus, in den Vordergrund. Diese Untersuchungsmethodik, vom Verfasser in eigenen Arbeiten oft angewandt, führte denn auch bei der Behandlung *technologischer Probleme* zu guten Erfolgen.

Anerkennende Hervorhebung verdienen vor allem die prägnante und lebendige Sprache des Buches sowie die umfassenden und kritisch gesichteten Literaturzitate.

Bei der Betrachtung der Kapitelübersicht fällt sogleich die Behandlungsart des Stoffes aus der Sicht des „Reaktionsgeschehens" ins Auge, wie nachstehende Auswahl aus den 15 Kapiteln des Buches zeigt:

Die Diazotierungsmethoden – Mechanismus der Diazotierung – Diazo-Gleichgewichte – Isomerie der Diazokörper – Die Diazozersetzungsreaktionen – Methoden zur Herstellung von Azoverbindungen – Mechanismus der Kupplungsreaktion – Anwendung der Kupplungstheorie auf die Technologie der Azofarbstoffe – Physikalisch-chemische Grundlagen der Färbevorgänge.

Das Buch ist nicht als anspruchslose Einführung in die Azochemie gedacht, sondern möchte eine vertiefte Kenntnis der Farbstoffchemie *aus physikalisch-chemischer Sicht* vermitteln. Man kann ihm daher nur eine weite Verbreitung in Wissenschaft und Technik wünschen.

Bedauernswert ist, daß durch die Eingrenzung des Buchtitels verwandte Gebiete (aliphatische Diazoverbindungen und viele Diazoreaktionen, die in keinem Zusammenhang mit der Farbstoffchemie stehen) unberücksichtigt geblieben sind.

S. Hünig (Marburg/L.)

Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Von *H. Gnamm* und *W. Sommer*-Stuttgart. 7. Auflage. XXVI, 871 Seiten mit 85 Abb. und 183 Tab. (Stuttgart 1958, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: geb. DM 98,—.

Die 7. Auflage dieses bekannten Buches ist in neu bearbeiteter und wesentlich umfangreicherer Form erschienen. Das Buch ist wieder in die zwei Abschnitte Lösungsmittel und Weichmachungsmittel aufgeteilt, wobei für den zweiten Teil ein weiterer Autor gewonnen wurde (*W. Sommer*). Die völlige Neubearbeitung des zweiten Teils zeigt sich schon rein äußerlich in dem von 77 Seiten (6. Auflage) auf 327 Seiten (7. Auflage) angestiegenen Umfang.

Der erste Teil enthält eine umfassende Zusammenstellung aller gebräuchlichen und technologisch wichtigen Lösungsmittel, sowie Kennzahlen über Dipolmomente, Viskositäts-Temperatur-Verhalten, Verdunstungszeiten, Dampfdrucke, Siede- und Flammpunkte und Explosionsgrenzen. Es ist hier sehr viel Material zusammengetragen, so daß dieser erste Teil als Nachschlagewerk für die Eigenschaften der Lösungsmittel ausgezeichnet verwendet werden kann. Leider muß aber gesagt werden, daß es offensichtlich an der nötigen kritischen Durchsicht des Textes gemangelt hat. Es seien hierfür nur zwei Beispiele angeführt:

S. 4: „Polare Lösungsmittel haben eine positive Elektrizitätskonstante."

S. 310: „Dimethylformamid ist ein Speziallösungsmittel für schwer lösliche Kunstharze wie Acrylate, Alkydharze, Amide (Nylon), Polyäthylene, Butadien, Chloropren, Styrole und Vinylharze."

Der aus S. 4 herausgegriffene Satz ist auch in Zusammenhang mit dem ganzen Text nicht verständlich, da er einen Begriff „positive Elektrizitätskonstante" enthält, den es überhaupt nicht gibt. Es ist unverständlich, Dimethylformamid als Lösungsmittel für Polyäthylen zu erklären und andererseits das Lösevermögen für Polyacrylnitril überhaupt nicht zu erwähnen. Gerade letzteres wäre notwendig, da ja von der seinerzeitigen Entdeckung des Dimethylformamids als PAN-Löser durch *H. Rein* seine Bedeutung als Lösungsmittel datiert. Der erste Teil des Buches kann so nur mit einiger Vorsicht empfohlen werden.

Der zweite Teil des Buches, der von *W. Sommer* unter maßgeblicher Mitarbeit von *O. Fuchs* verfaßt wurde, ist außerordentlich gut gelungen und rechtfertigt nun das Wort „Weichmachungsmittel" im Titel des Buches, während in den früheren Auflagen dieses Thema doch nur sehr dürftig behandelt wurde. Zu Beginn des zweiten Teils steht ein von *O. Fuchs* verfaßtes Kapitel über die Wirkungsweise der Weichmacher, das einen geschlossenen, sehr anschaulichen und klaren Überblick gibt, wobei auch die neueste Literatur mit einbezogen ist. Zusammen mit den weiteren von *W. Sommer* verfaßten Abschnitten Beschreibung, Prüfung und Identifizierung der Weichmachungsmittel ist hier zum erstenmal ein Buch über Weichmachungsmittel entstanden, das sowohl die wissenschaftliche als auch die technologische Seite vollständig umfaßt. Diesen zweiten Teil des Buches kann man uneingeschränkt für alle empfehlen, die sich in dieses Gebiet einarbeiten oder als Fachleute gleich welcher Richtung auf diesem Gebiet tätig sind.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

F. Würstlin (Ludwigshafen)

Epoxydverbindungen und Epoxydharze. Von *A. M. Paquin*-Frankfurt a. M. (Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen) XX, 833 Seiten (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag) Preis: geb. DM 88.—

Nach der Veröffentlichung des Schweizer Patentes 211116 vom August 1938, in dem die Herstellung von Epoxydharzen aus 4,4′-Dioxydiphenylpropan und Epichlorhydrin beschrieben wird, ist das Gebiet der Epoxydverbindungen und der daraus hergestellten Harze vor allem in den letzten 10 Jahren von vielen Bearbeitern, deren Anzahl ständig wächst, intensiv weiterentwickelt worden. Man mußte es daher als einen empfindlichen Mangel ansehen, daß es bisher keine deutschsprachige Buchveröffentlichung gab, die sich mit diesem interessanten Thema befaßte. Das vorliegende Buch schließt diese Lücke. Nach den Worten des Verfassers soll es die Entwicklung, die zu den mannigfaltigen heute auf dem Markt befindlichen Epoxydharztypen geführt hat, darstellen und deren Eigenschaften und Anwendungen beschreiben. *A. M. Paquin* hat mit großer Sorgfalt und Gründlichkeit ein Werk geschaffen, dem wegen seiner Vollständigkeit zweifellos erhebliche Bedeutung zukommt.

Das sehr interessante, von *Pierre Castan* verfaßte Geleitwort schildert die Entstehung der ersten Epoxydharze und den Umfang der Erkenntnisse, die aus seinen Arbeiten resultieren.

In den ersten zwei Kapiteln (234 Seiten) wird die Herstellung halogenfreier und halogenhaltiger Alkylenoxyde und deren Umsetzung mit allen in Frage kommenden Stoffen ausführlich beschrieben. Alkylensulfide, Thio-Epoxyde und Äthylenimin werden hierbei mitberücksichtigt.

Danach wird eine Gruppeneinteilung der Epoxydverbindungen gegeben, in der die Formeln von fast 400 Verbindungen aufgezeigt werden (23 Seiten).

Im 4. Kapitel wird auf Polyphenole und die für die Umsetzung mit Epoxyden in Frage kommenden Aminoverbindungen eingegangen. Ihr Reaktionsvermögen mit Epoxyden und teilweise auch ihre Bildungsweise werden besprochen (50 Seiten).

Die Epoxydharze der verschiedensten Art werden im 5. Kapitel (149 S.) abgehandelt. Allgemein wird zwischen den noch härtbaren „Epoxydharzvorprodukten" und den ausgehärteten Epoxydharzen unterschieden. Diese Einteilung wird zwar auf mancherlei Kritik stoßen. Im Prinzip ist eine begriffliche Unterscheidung gehärteter und ungehärteter Epoxydharze jedoch berechtigt und notwendig.

In den weiteren Abschnitten werden abgehandelt: die Härtung und Härtemittel (67 Seiten); die Verwendungen der Epoxydharzvorprodukte (211 Seiten) für alle bisher in Frage kommenden Zwecke; die Prüfung von Epoxydharzen, wobei lediglich ein Überblick über die für physikalische Prüfungen anwendbaren Methoden gegeben wird; Analysenverfahren (13 Seiten); Stellung der Epoxydharze in der Kunststoffindustrie; Epoxydharzherstellerfirmen und Handelsmarken.

Patent-, Namen- und Sachverzeichnisse schließen das Buch ab.

In dem berechtigten Bestreben, die durch das eingangs zitierte Patent ausgewiesene Pionierleistung *Castans* gebührend herauszustellen und zu würdigen, hat der Verfasser manchmal die historische Entwicklung zu stark betont. Auch hätte man wünschen können, daß allgemein wichtige Abschnitte von nur begrenzt interessierenden Teilen, wie es Beschreibungen älterer Rezepturen und Verfahren sind, durch Verwendung verschieden großer Buchstabentypen unterschieden worden wären. Patente, Veröffentlichungen und Firmenschriften werden vielfach durch Beschreibung von Beispielen, Arbeitsvorschriften und Zusammenfassungen erläutert. Dadurch wird die Auswertung fremdsprachlicher Arbeiten wesentlich erleichtert.

Das Buch wird zweifellos in kurzer Zeit einen bemerkenswerten und verdienten Platz in der Fachliteratur einnehmen. Der Fachmann und auch der an der Chemie der Epoxydverbindungen nur allgemein interessierte Chemiker werden es in Anspruch nehmen müssen, wenn sie die bereits vorhandenen Erkenntnisse voll abschätzen und verwerten wollen. *A. Giller* (Wiesbaden)

Chemie und Fabrikation der tierischen Leime und der Gelatine. Von *E. Sauer*-Stuttgart. Unter Mitarbeit von *E. Kinkel* und *K. Hagenmüller*. VII, 335 Seiten mit 140 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag) Preis: geb. DM 40.50

Trotz der wachsenden Anwendung der Kunstharzleime ist die Bedeutung der tierischen Leime keineswegs zurückgegangen. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, mit dem vorliegenden Buch eine umfassende Darstellung aller wissenschaftlichen Kenntnisse sowie der technischen Erzeugung und Anwendung der Haut- und Knochenleime, der Gelatine, der Leder- und Fischleime und der Kaseinkaltleime zu erhalten. Nach einer grundlegenden Behandlung der Chemie des Glutins, die eine ausführliche Beschreibung der Proteine und besonders des Kollagens einschließt, sowie der physikalischen und Kolloidchemie dieses Leimgrundstoffs, wird der wissenschaftliche Teil mit der Theorie des Klebvorgangs abgeschlossen. Die Fabrikation der Leime, deren Fortschritte vor allem in der vollautomatischen Verarbeitung auf Kleinstückleim liegen, wird an Hand der verschiedenen Leimarten eingehend besprochen. Ein sehr ausführliches Kapitel ist schließlich der Untersuchung der Glutinleime gewidmet, da seit kurzer Zeit ein von der Industrie und dem Verfasser fertiggestelltes Normblatt vorliegt, das die Untersuchungsverfahren vorschreibt und eine mit englischen und amerikanischen Normen übereinstimmende Standardisierung ermöglicht.

Das sehr gut ausgestattete Buch wird nicht nur ein wertvolles Hilfsmittel für den Fachmann sein, sondern auch durch seine gelungene Synthese von Theorie und Praxis viele weitere Leser ansprechen.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. Von *R. Schmidt* †. 2. Auflage von *H. Voss*-Jena. VIII, 428 Seiten mit 5 Abb. (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: geb. DM 36.—.

Die erste Auflage des Buches von *R. Schmidt* (1942) war zweifellos ein unentbehrliches Hilfsmittel der Glasfabrikation, gab es doch dem Glashüttenmann eine der damaligen Zeit entsprechende vollständige Übersicht über die Rohstoffe in geologischer, mineralogischer, chemischer, wirtschaftlicher und verwendungstechnischer Hinsicht. Die zweite, von *H. Voss* besorgte Auflage berücksichtigt jedoch leider kaum die 14 Jahre, die bis zu ihrem Abschluß (1956) vergangen sind. Die vielen Tabellen der Rohstoffproduktion und -förderung gehen nicht über das Jahr 1939 hinaus und sind der 1. Auflage anscheinend unverändert entnommen. Statistiken und Preise der dreißiger Jahre, besonders der Autarkiezeit, besagen heute nicht mehr viel. Auch die angegebenen Analysen sind alt, aber immerhin noch brauchbar. Die Literatur dieser Zeitspanne ist verhältnismäßig wenig berücksichtigt. Das alles läßt das Buch, obgleich neuesten Datums, antiquiert erscheinen. Das ist schade, denn die Rohstofffrage der Glasindustrie ist nach wie vor eine wichtige Angelegenheit. – Der Aufbau des Buches ist unverändert geblieben: Allgemeines über Glasrohstoffe, Technologie und Bewertung der Rohstoffe für farblose, gefärbte und getrübte Gläser, Rohstoffe für Läuterung und Schmelzbeschleunigung. Der Einfluß der Glasoxyde und Elemente auf die Glaseigenschaften wird besprochen, Hinweise auf verwandte Gebiete (Glasuren, Emails) werden gegeben. Trotz der aufgezeigten Mängel, die in einer späteren Auflage hoffentlich vermieden werden, ist das Buch in seinem glastechnischen Inhalt immer noch ein wichtiger und wertvoller Ratgeber für den Glashüttenmann.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Particulate Clouds: Dusts, Smokes and Mists (Teilchenwolken: Staube, Rauche und Nebel). Von *H. L. Green* und *W. P. Lane*-London. XIX, 435 Sei-

ten mit 123 Abb. und 56 Tab. (London 1957, E. & F. N. Spon, Ltd.). Preis: geb. 70 s.

Die Verfasser legen mit diesem Buch ein umfassendes Werk über die Physik der Aerosole vor, die im wesentlichen in der Form von Staub, Rauch und Nebel auftreten und deren Teilchengröße unter 100 μ liegt. Zunächst wird die Entstehung der Teilchen durch Kondensation, sowie durch technische Prozesse (Verbrennungsvorgänge, Produktion von Teilchen durch elektrische Entladungen, Dispersion und Einwirkung von Ultraschall) und chemische Umsetzungen beschrieben. Sehr eingehend beschäftigen sich die Autoren mit den physikalischen Eigenschaften der Aerosolteilchen – *Brown*sche Bewegung und Diffusion, Fallgeschwindigkeit und elektrische Ladung sowie deren Messung; auch den Verdampfungsvorgängen werden ausführliche Kapitel gewidmet. Ein weiterer Abschnitt ist dem besonderen optischen Verhalten kleiner Teilchen vorbehalten, das sich vor allem in der durch Streuung, Reflexion und Absorption bewirkten Schwächung der Strahlung auswirkt. Die Beschreibung der Koagulationsvorgänge baut auf den klassischen Arbeiten *Whytlaw-Grays* und *Pattersons* aus den dreißiger Jahren auf und ist eine besonders geglückte und gut verständliche Einführung in diese wichtige und für alle Aerosole charakteristische Erscheinung.

Sehr umfassend werden im zweiten Teil des Buches die neueren Methoden und Ergebnisse der Abscheidung und Größenbestimmung kolloider Partikel behandelt, wobei die Verfasser sehr gut die typischen Eigenarten der verschiedenen Meßverfahren herausarbeiten, ohne sich allzu sehr in technische Details zu verlieren. Des weiteren befaßt sich der zweite Teil mit der Bedeutung, der Wirkung und den technischen sowie therapeutischen Anwendungsmöglichkeiten der Aerosole, wobei den Luftverunreinigungen und ihrer Bekämpfung und den jüngsten Arbeiten über künstliche radioaktive Aerosole besondere Bedeutung zugemessen wird.

Nach seinem Aufbau und Inhalt kann das vorliegende Buch als besonders geglückt angesehen werden. Die klare, sachlich präzise Darstellungsweise, die die jüngsten Forschungsergebnisse berücksichtigt, und das übersichtliche umfangreiche Literaturverzeichnis machen es zu einem wertvollen Übersichts- und Nachschlagewerk für alle an diesem Forschungsgebiet Interessierten.

H.-W. Georgii (Frankfurt/M.)

Aus Justus Liebigs und Friedrich Wöhlers Briefwechsel in den Jahren 1829–1873. Herausgegeben von *R. Schwarz*-Aachen. 406 Seiten mit 2 Abb. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: DM 24,50.

Man ist *Robert Schwarz* großen Dank dafür schuldig, daß er den 1888, sechs Jahre nach *Wöhlers* Tode, von *A. W. v. Hofmann* herausgegebenen Briefwechsel zwischen *Liebig* und *Wöhler* durch eine Neuausgabe wieder leicht zugänglich gemacht hat. Eine Kürzung des Textes um ungefähr ein Drittel mußte hierbei in Kauf genommen werden.

Die Lektüre dieser Briefe gibt interessante Einblicke in das wissenschaftliche und familiäre Leben der beiden großen Chemiker. Darüber hinaus aber vermittelt sie auch ein fesselndes Abbild der Zeit, in der diese lebten und wirkten, und gleichzeitig werden dem Leser auch die Namen vieler Zeit- und Fachgenossen lebendig gemacht. Es ist keine Frage, daß dieses Buch nicht nur dem angehenden Chemiker oder dem naturwissenschaftlich interessierten Laien, sondern ganz besonders auch dem im Beruf stehenden Chemiker mannigfache Anregungen zu geben imstande ist.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Chemiker-Anekdoten. Im Auftrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker herausgegeben von *J. Hausen*-Berlin. 71 Seiten mit 30 Zeichnungen (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: engl. brosch. DM 4,80.

Eine Reihe heiterer Anekdoten von bekannten Forscherpersönlichkeiten aus dem Gebiet der Chemie.

Es ist stets dankenswert und amüsant, einige von den nachdenklichen Begebenheiten um die Großen einer Wissenschaft zusammengestellt zu finden, vor allem, wenn sie noch in netter Weise mit Zeichnungen illustriert sind.

F. H. Müller (Marburg)

Angewandte Forschung in der Bundesrepublik Deutschland. Lage und Ausbaunotwendigkeiten, Teil III. Denkschrift der Deutschen Forschungsgemeinschaft. 173 Seiten (Wiesbaden 1958, Franz Steiner Verlag). Ohne Preisangabe.

Denkschrift, erstattet vom „Ausschuß für angewandte Forschung" der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unter Behandlung folgender Fachgebiete: Werkzeugmaschinen- und Fertigungstechnik, Eisenbahnwesen, konstruktiver Ingenieurbau, angewandte Akustik, angewandte Optik, Silikate, Lebensmittel. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

IKA-Nachrichten Nr. 1. Herausgegeben von der Firma Janke & Kunkel – Staufen i. Br. 16 Seiten (Staufen i. Br. 1958. Janke & Kunkel). Ohne Preisangabe.

Diese in zwangloser Folge erscheinende Firmenzeitschrift ist zur Kundeninformation über die von der Firma *Janke & Kunkel* KG. hergestellten Laboratoriumsapparate gedacht, wie auch über ihre Nutzanwendung und über mögliche Produktionsgänge unter Einsatz der gleichfalls erzeugten Misch-, Dispergier- und Knetmaschienen. Heft Nr. 1 wurde anläßlich der ACHEMA XII vorgelegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Braddick, H. J. J.-Manchester, übersetzt von *H. R. Bachmann*-Berlin: **Die Physik des experimentellen Arbeitens.** (Hochschulbücher für Physik, Band 33). 384 Seiten mit 184 Abbildungen (Berlin 1959, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften). Preis: geb. DM 28,—.

Hershenson, Herbert M.-Cambridge-Mass.: **Infrared Absorption Spectra.** XVI, 111 Seiten (New York 1959, Academic Press Inc., Publishers). Preis: geb. $ 7.—.

Kline, G. M.-Washington, D. C. (Herausgeber): **Analytical Chemistry of Polymers, Part 1: Analysis of Monomers and Polymeric Materials.** (High Polymers Vol. 12). XVIII, 666 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (New York und London 1959, Interscience Publishers Inc.). Preis: geb. $ 16.50.

Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie. 39 Seiten (Weinheim/Bergstr. 1959, Verlag Chemie GmbH.). Preis: Kart. DM 3,—.

Schachman, H. K.-Berkeley, Calif.: **Ultracentrifugation in Biochemistry.** XII, 272 Seiten mit 47 Abb. (New York und London 1959, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 8.80.

Schönfeldt, N.-Mülndal (Schweden): **Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxyds, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung.** XVI, 452 Seiten mit 67 Abbildungen und 77 Tabellen (Stuttgart 1959, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH). Preis: geb. DM 68,—.

Wolf, K. Lothar-Kirchheimbolanden: **Theoretische Chemie.** Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre, 4. Auflage. XI, 813 Seiten mit 347 Abbildungen und 139 Tabellen (Leipzig 1959, Johann Ambrosius Barth). Preis: geb. DM 41,59, brosch. DM 39,50.

Wolf, K. L.-Marienthal: **Physik und Chemie der Grenzflächen,** 2. Band: Die Phänomene im Besonderen. IV, 360 Seiten mit 180 Abbildungen und 51 Tabellen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: Ganzl. DM 58,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Bartok, W. u. *S. G. Mason* (McGill Univ., Montreal, Canada). **Teilchenbewegungen in gescherten Suspensionen. VIII. Einfache und doppelte Flüssigkeits-Kugeln.** (J. Colloid Sci. **14**, 13–26, 1959.)

Zur Untersuchung der Probleme der Beweglichkeit von Flüssigkeits-Kugeln unter verschiedenen laminaren Schergeschwindigkeiten wurden Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexanolphthalat in Maissyrup suspendiert. Es wurde gefunden, daß sich die einfachen Tropfen in kugeliger Form sehr ähnlich wie die starren Kugeln verhielten, wobei keine Innerzirkulation in den Tropfen bemerkt werden konnte. Die Deformationen bei höheren Schergeschwindigkeiten waren im Einklang mit den Berechnungen aus der *Taylor*schen Theorie. – Das Problem des Zusammenstoßes von zwei Flüssigkeits-Kugeln wurde studiert und dabei festgestellt, daß der Mechanismus dem der starren Kugeln entspricht. Die Zusammenstöße waren entweder elastisch oder führten seltener zu einer Koaleszenz. Der letztere Effekt war von dem Alter der Suspensionen sehr abhängig. Die Inhibierung der Koaleszenz in gealterten Suspensionen wird durch die Entstehung eines visko-elastischen Filmes an der Phasengrenze erklärt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Guzmán, G. M. u. *L. Delgado* (Sección de Fisicoquimica Macromolecular, Departamento de Plásticos, Instituto de Quimica «Alonso Barba» Madrid, Spanien). **Kinetik der thermischen Polymerisation von Vinylacetat.** (Anal. Soc. Esp. Fiz. Quim. B **55**, 119–128, 1959.)

Die durch Azo-bis-isobutylnitril ausgelöste Polymerisation von Vinylacetat wurde im Block und in Äthylacetatlösung untersucht. Es ergab sich, daß die Reaktion 3/2. Ordnung ist hinsichtlich des Monomers im Konzentrationsbereich zwischen 4 und 10 Mol/Liter. Hinsichtlich des Reaktionsauslösers weicht die Reaktionsordnung von der gewöhnlichen 1/2-Abhängigkeit ab bis zu einem Maximalwert von 0,7, wenn Induktionsperioden vorliegen. Man führt dies zurück auf eine regenerierende Übertragungsreaktion innerhalb des Verzögerungsprozesses. Die Induktionsperioden wurden untersucht. Ferner wird eine neue Näherung für den nichtstationären Zustand angegeben, wodurch die Berechnung einiger Geschwindigkeitsparameter während des nichtstationären Zustandes möglich wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Leijnse, B. (Biochem. Lab., Gemeentezickenhuis Coolsingel, Rotterdam, Niederlande). **Anwendung der Thermodynamik auf biochemische Probleme. 1. Das Redoxpotential und die energiereiche Phosphatbindung.** (Chem. Weekbl. **54**, 8–13, 1958.)

Das Redoxpotential und die Auffassung von *Lipmann* (Adv. in Enzymol. **1**, 99, 1941; **6**, 231, 1946) über die energiereiche Phosphatbindung, sowie deren spätere Erweiterungen werden unter Zuhilfenahme der Anschauungen der Thermodynamik kritisch diskutiert. Dabei stellt sich heraus, daß sich auch heute darüber noch nicht mehr exakt aussagen läßt, als die klassische Thermodynamik über isolierte Redoxsysteme und isolierte Phosphorylierungs-Dephosphorylierungs-Prozesse gestattet. Deshalb ist auch dem chemischen Potential bei der Beschreibung solcher Prozesse und Systeme gegenüber komplizierteren Größen der Vorzug zu geben. Näher eingegangen wird auf die Ausweitung der erwähnten Theorien auf Redoxsysteme und Phosphorylierungs-Dephosphorylierungs-Prozesse innerhalb des Stoffwechsels der Lebewesen. Dabei zeigen sich die Grenzen der klassischen Thermodynamik, die für eine Nachprüfung hier nicht ausreicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leijnse, B. (Biochem. Lab., Gemeentezickenhuis Coolsingel, Rotterdam, Niederlande). **Anwendung der Thermodynamik auf biochemische Probleme. 2. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.** (Chem. Weekbl. **54**, 25–30, 1958.)

Die modernen thermodynamischen Theorien werden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für lebende Systeme diskutiert. Die Theorie von *Prigogine* u. *Wiame*, die mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse bestimmte Kriterien im Verhalten lebender Organismen zu erklären versucht, geht demnach von einer zu gewagten Hypothese aus. Die Überlegungen von *Spiegelmann* u. *Reiner* wiederum führen nur zu komplizierten mathematischen Ausdrücken. *Hearon* seinerseits versucht die thermodynamische Beschreibung des in lebenden Systemen vorliegenden „steady state", der nicht mit dem von *Prigogine* vorausgesetzten „stationären Zustand" identisch ist. Die durchgeführte Betrachtung zeigt, daß die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse sich nicht auf jedes System und jeden Prozeß anwenden läßt. Es wird darauf hingewiesen, daß außer der Tatsache des offenen Charakters lebender Systeme und ihres dynamischen Gleichgewichtszustandes dabei auch ihre besondere Struktur zu berücksichtigen ist. Als erfolgversprechender Weg zur Klärung der Anwendbarkeit der Thermodynamik für das Problem der lebenden Systeme wird die theoretische Untersuchung von Modellsystemen für enzymatische Umsetzungen betrachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Milička, L. (Inst. f. physik. Chem. d. Fak. d. Naturwiss., Komensky-Univ., Bratislava, CSR.). **Elektrostenolyse, Neutralitätsstörung und Ionen-**

abscheidung an stromdurchflossenen Membranen. (Z. physik. Chem. **210**, 23–34, 1959.)

Die Ursache der Elektrostenolyse, Neutralitätsstörung und Ionenabscheidung an stromdurchflossenen Wänden in den Elektrolyten wird auf folgende Tatsachen zurückgeführt und läßt sich quantitativ aus rein elektrochemischen Grundlagen erklären: An jeder Trennfläche im von Gleichstrom durchflossenen Elektrolyten wird gleichzeitig die positive und negative Ladung durch Influenz gebildet und diese Trennfläche zu einer bipolaren Zwischenelektrode. Unter geeigneten Bedingungen tritt an beiden Polen der Zwischenelektrode Ionenabscheidung auf, und zwar an der der äußeren Anode zugewendeten Seite der Zwischenelektrode Kationenabscheidung und an der der äußeren Kathode zugewendeten Seite der Zwischenelektrode Anionenabscheidung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sakurada, I., A. Nakajima u. *H. Aoki* (Dept. of Textile Chem., Fac. of Engg., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Phasengleichgewicht im ternären System aus einem Lösungsmittel, einem linearen Polymeren und einem verzweigten Polymeren.** (J. Polymer Sci. **35**, 507–517, 1959.)

Die Gleichgewichtszusammensetzung solcher Gele wurde bestimmt, die man durch Quellung von vernetztem Polyvinylacetat in den folgenden Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen erhielt: lineares niedrigpolymeres Polyvinylacetat in Äthylacetat, lineares niedrigpolymeres Polymethacrylat in Äthylacetat, lineares niedrigpolymeres Polystyrol in Benzol. Aus diesen Daten wurden die Wechselwirkungsparameter für Paare der Komponenten abgeleitet, miteinander und mit vergleichbaren Literaturwerten verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vold, M. J. (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Eine numerische Behandlung des Problems des Sedimentvolumens.** (J. Colloid Sci. **14**, 168–174, 1959.)

Das Problem des Sedimentvolumens der feuchten Kugeln in nichtpolaren Flüssigkeiten wurde theoretisch behandelt. Ein Modell, nach dem jede Kugel, die eine andere während des Absetzens berührt, dabei stark angezogen bleibt, wurde berechnet. Diese Werte stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, die mit Glaskugeln in Kohlenwasserstofflösungsmitteln erhalten wurden. Dagegen sind die Resultate unvereinbar mit der Annahme der Existenz starker Anziehungskräfte, die in der Entfernung gleich dem Teilchendurchmesser wirksam waren. *E. Matijević* (Potsdam N. Y.)

c) Anorganische Chemie

Comer J. J. (Coll. of Mineral Ind., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Das Studium des modifizierten Habitus von primärem Ammonium-Phosphat und primärem Ammonium-Arsenat durch das Abdruckverfahren.** (J. Colloid Sci. **14**, 175–189, 1959.)

Die Kristalle des $NH_4H_2PO_4$ und $NH_4H_2AsO_4$ wurden in Anwesenheit von Cr^{3+}, Fe^{3+} und Sn^{4+} aus Wasserlösungen gezüchtet und dann gespalten. Ein Kohlenstoffilm, 100–200 Å dick, wurde auf die gewünschten Oberflächen aufgetragen, und die Abdrücke wurden elektronenmikroskopisch aufgenommen. Die Oberflächen der verunreinigten Kristalle sind verschieden gegenüber denen der reinen Kristalle. Es wird angenommen, daß die wasserunlöslichen Verunreinigungen aus Metallphosphaten bestehen. Bei hohen Konzentrationen der zugesetzten Metallionen wurde an den Oberflächen eine Mikrostruktur gefunden, die aus Teilchen, die in der Richtung der z-Achse zugespitzt verliefen, bestand. Die unlöslichen Verunreinigungen sind an diesen Teilchen angelagert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Griffith, E. J. u. *C. F. Callis* (Inorg. Chem. Div., Monsanto Chem. Co., St. Louis, Mo., USA). **Struktur und Eigenschaften kondensierter Phosphate. XV. Viskosität von Ultraphosphatschmelzen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 833–836, 1959.)

Die Viskosität von Natrium-, Wasserstoff- und gemischten Natrium-Wasserstoff-Ultraphosphatschmelzen wurde im Temperaturbereich von 300° bis 600° gemessen. Die Ergebnisse werden mit dem Auftreten von Reorganisation und der Bildung von Querverbindungen in der Schmelze erklärt. Während bei niedrigeren Temperaturen der Beitrag der Quervernetzung zur Viskosität überwiegt, ist bei 600° und darüber die Geschwindigkeit der Reorganisation so groß, daß der Quervernetzungsbeitrag zur Viskosität nur noch einen kleinen Teil ausmacht. Bei den gemischten Natrium-Wasserstoff-Ultraphosphatsystemen tritt an der Stelle der Natrium-Hydrogenmetaphosphatzusammensetzung ein Minimum in der Kurve des Viskosität-Zusammensetzungs-Diagramms auf. Bei dieser Zusammensetzung sind offenbar alle Querverbindungen zerstört, und das $Na_2O + H_2O/P_2O_5$-Verhältnis hat den Wert 1.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ohashi, S. u. *J. R. van Wazer* (Monsanto Chem. Co., Inorg. Chem. Div., St. Louis, Mo., USA.). **Struktur und Eigenschaften kondensierter Phosphate. XIV. Calciumphosphat.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 830–832, 1959.)

Die bekannten kristallinen Calciumphosphate besitzen im Bereich der Polyphosphatzusammensetzung alle geradkettige Anionen. Trömelit ist ein Pentapolyphosphat, während α-, β-, γ- und δ-Calciummetaphosphate alle Langketten-Phosphate sind. Es gibt außerdem ein Dicalciumtripolyphosphat. Glasartige Calciumphosphate weisen eine glockenförmige Verteilung der Anionen verschiedener Kettenlänge auf. Das Natrium-Calciumsalz mit der Formel $Na_4CaP_6O_{18}$ ist ein Trimetaphosphat. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Klein, E. u. *R. Martejec* (Wiss.-Photogr. Labor. der Agfa A. G., Leverkusen). **Bildung und Wachstum von Silberkeimen an Halogensilberkörnern.** (Naturwiss. **46**, 225–227, 1959.)

Die bisher nur vermutete Beteiligung fehlgeordneter Silberionen der Halogensilberkörner wird nachgewiesen, indem letztere einem *stationären* Hochspannungsgleichstromfeld von 10 kV/cm ausgesetzt werden, wobei die Ionen im Korn zur Kathode abwandern; beim Belichten bilden sich dann latente Keime nur an der der Kathode zugewandten Kornseite. Weitere Versuche betreffen das gleichzeitige Auftreten der Silberkeimbildung an der Anode, weitere Beobachtungen die Abscheidung photolytischen Silbers in Fadenform, die Sichtbarmachung der Keime am Korn, die Abhängigkeit der Keimzahl von der Belichtungsintensität usw. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hauser, O. (Zentral-Inst. f. Kernphysik, Dresden). **Über die Graphitisierung von Kohlenstoff. II. Hall-Effekt und elektrische Leitfähigkeit.** (Z. physik. Chem. **210**, 151–165, 1959.)

Die Graphitisierung von Ruß wurde mit der des Petrolkoks verglichen. Hierbei werden Angaben über den *Hall*-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit gemacht. Man fand, daß in Bezug auf diese Eigenschaften erhebliche Unterschiede zwischen der turbostratischen und der hexagonalen Modifikation des Graphits bestehen. Der Leitungsmechanismus von polykristallinem Graphit wird theoretisch diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hurlen, T. (Central Inst. for Industrial Res., Blindern, Oslo, Norwegen). **Über die Defekt-Struktur des Rutil.** (Acta chem. Scand. **13**, 365–376, 1959.)

Unter dem Gesichtspunkt seiner Bedeutung zum Verständnis des Oxydationsverhaltens von Titan und Titan-Legierungen wird die Defektstruktur des Rutil theoretisch diskutiert, wobei besonderes Gewicht darauf gelegt wird, was bei Vorliegen der idealen Rutilstruktur zu erwarten wäre. Aus den in der Literatur vorliegenden experimentellen Ergebnissen über dieses Thema wird geschlossen, daß sich die Mehrzahl der Daten am besten erklären läßt, wenn man annimmt, daß die Defekt-Struktur eine Kombination aus einer nichtstöchiometrischen und einer stöchiometrischen Struktur ist, wobei in beiden Fällen Titanionen auf Zwischengitterplätzen sitzen können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Miura, M. u. *T. Nagakane* (Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan). **Turbidimetrische Titration des Sulfations. Kolloidchemische Betrachtungen über die Form der Titrationskurven.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 53–55, 1959.)

Eine Na_2SO_4-Lösung wurde turbidimetrisch mit wäßriger $BaCl_2$-Lösung titriert. Wurde Äthylalkohol zugesetzt, so waren die Titrationskurven konvex nach oben im Bereiche geringer Alkoholanteile, sie verliefen gerade bei etwa 30 Vol.-% und wurden schließlich konkav im Gebiete höherer Konzentrationen. Der Endpunkt läßt sich deutlich ablesen und stimmt bei Alkoholgehalten über 30% ziemlich gut mit dem Äquivalenzpunkt überein. Da die Löslichkeit des $BaSO_4$ durch den Alkoholzusatz abnimmt, sind die gebildeten Teilchen fein genug, um geringere Extinktion zu zeigen. In der Nähe des Endpunktes wird die Extinktion jedoch höher als Folge der Koagulation der Teilchen. Es wird angenommen, daß dies konkave Gestalt der Titrationskurven zur Folge hat. Diese Annahme konnte durch Versuche gestützt werden, die sich mit den Einflüssen von KCl und $FeCl_3$ auf die Titrationskurven beschäftigten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Paterson, M. S. u. *K. Wheatley* (Ministry of Power, Safety in Mines Res. Establishment, Portobello Street, Sheffield 1, Großbritannien). **Löslichkeit und Benetzungswärme von SiO_2-Pulvern.** (J. appl. Chem. **9**, 231–240, 1959.)

Die Löslichkeit von SiO_2 aus Quarzproben verschiedener Herkunft mit Teilchengrößen zwischen 0,5 und 500 μ wurde bestimmt. Man fand, daß die Löslichkeit sämtlicher Fraktionen zwischen 0,5 und 70 μ bei einem Quarz aus einem belgischen Glassand der für die Lösung zur Verfügung stehenden Oberfläche proportional war; bei einem Quarz aus Madagaskar ergab sich dieselbe Proportionalität für Proben mit Größen zwischen 4 und 50 μ, jedoch hatten die Teilchen unter 2 μ Durchmesser hier eine wesentlich höhere Löslichkeit pro Oberflächeneinheit. In den Extrakten aus den Quarzproben mit den Größen zwischen 0,5 und 500 μ war keine kolloidale polymerisierte Kieselsäure festzustellen, weshalb ein an anderer Stelle beobachtetes angebliches Auftreten durch das Vorliegen von Quarz und Kaolin sehr kleiner Teilchengröße erklärt wird. Man fand, daß die Löslichkeit von Quarz, Tridymit, Cristobalit und von geschmolzenem SiO_2 ziemlich ähnlich ist. Die Benetzungswärme durch Wasser beträgt bei ungeätzten und geätzten Quarzproben und Tridymit etwa 260 erg/cm^2, was man auf die Gegenwart von Silanolgruppen in der Oberfläche zurückführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Takahashi, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Einflüsse der Trockenvermahlung auf Kaolin-Minerale. I. Kaolinit.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 235–245, 1959.)

Die Folgen einer merhhundertstündigen intensiven Trockenvermahlung von Kaolinit wurden durch Röntgenstrahlen, thermisch, elektronenmikroskopisch und nach anderen Methoden untersucht. Es ergab sich, daß beim Prozeß der Trockenvermahlung zweierlei Arten von Strukturänderungen im Kaolinit auftreten. Zunächst entsteht eine nichtkristalline Substanz als Folge der Zerstörung der Ordnung des kristallinen Anteils; die zweite Folge ist ein Reaggregationsprozeß. Der Vorgang der Verringerung der Teilchengröße und der Prozeß der Bildung der nichtkristallinen Substanz stehen in Zusammenhang mit dem Prozeß der Reaggregation. Zu einem bestimmten Zeitpunkt der Trockenvermahlung liegen Reaggregate aus kugelförmigen Teilchen vor, die Zeolith-Struktur haben. Bei weiterem Fortschreiten der Vermahlung wird die Struktur des kristallinen Anteils in diesen Teilchen infolge der mechanischen Spannungen zerstört, wobei schließlich eine amorphe Substanz entsteht. Der Einfluß der Trockenvermahlung hängt offensichtlich bei Kaolin-Mineralen von der strukturellen Vollkommenheit der Aluminosilikatschichten des Kaolinminerals ab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Takahashi, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Einflüsse von Trockenvermahlung auf Kaolin-Minerale. III. Halloysit.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 252–263, 1959.)

Halloysit wurde analog behandelt wie zuvor Kaolinit (s. vorstehendes Referat) und verhielt sich auch weitgehend analog. Das gleiche Ergebnis wurde auch mit Ton von Kibushi erzielt (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 245–251, 1959).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tamura, K., K. Tarama u. *S. Suito* (Dept. of Fuel Chem., Fac. of Engg., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, Japan). **Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Goldsol.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 10–13, 1959.)

Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Goldsol wurde hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen katalytischer Aktivität, Oberfläche und ζ-Potential des Katalysators untersucht. Dabei wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch thermische Analyse, das ζ-Potential durch Messung der elektrophoretischen Geschwindigkeit

bestimmt. Die Größe der kolloiden Teilchen ergab sich aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Je nach der Art der verwendeten Reduktionsmittel verhielten sich die hergestellten Sole unterschiedlich. Im Falle der Wasserstoffperoxydzersetzung war die Reaktion 1. Ordnung hinsichtlich der H_2O_2-Konzentration und der Oberflächenausdehnung des Katalysators, 1/2. Ordnung hinsichtlich der Konzentration der Base. Die Aktivierungsenergie betrug etwa 20 kcal. Mit steigendem p_H-Wert nahmen Reaktionsgeschwindigkeit und der Absolutwert des ζ-Potentials zu, wobei sich eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und dem Logarithmus des ζ-Potentials ergab. Es zeigte sich, daß die Kolloide um so aktiver waren, je dünner ihre elektrische Doppelschicht und je größer ihre effektive negative Ladung war. Man fand als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den Elektronenübergang zwischen Metall und Wasserstoffperoxyd. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Blout, E. R. u. *M. E. DesRoches* (Lab. of the Children's Cancer Res. Foundat., Boston, Mass., USA). **Die Darstellung von Polypeptiden hohen Molekulargewichts.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 370–372, 1959.)

Eine Methode zur Darstellung von Peptiden mit sehr hohem Molekulargewicht, d. h. mit Molekulargewichten von Gewichtsmittelwerten bis zu 1000000, wird beschrieben. Das Verfahren besteht in der intermolekularen Kondensation von Polypeptiden niederen Molekulargewichts, wobei Carbodiimide als Kondensationsmittel verwendet werden. Die Methode wurde sowohl bei organolöslichen als auch bei wasserlöslichen Polypeptiden und zur Darstellung von Block-Copolymeren angewandt. Die Darstellung von Poly-γ-benzyl-L-glutamat, Poly-ε-carbobenzoxy-L-lysin und Poly-L-prolin wird mitgeteilt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Koltun, W. L., R. E. Clark, R. N. Dexter, P. G. Katsoyannis u. *F. R. N. Gurd* (Dept. of Biochem., Cornell Univ. Med. Coll. u. Bureau of Med. Res., Equitable Life Assur. Soc. of the U. S., New York, N. Y., USA). **Koordinationskomplexe und katalytische Eigenschaften von Proteinen und verwandten Substanzen. II. Die Reaktionsfähigkeit von Carbobenzoxy-L-prolyl-L-hystidylglycinamid.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 295–301, 1959.)

Die Reaktionsfähigkeit von Carbobenzoxy-L-prolyl-L-histidylglycinamid, Cbz-PHG-NH_2, wurde kinetisch durch seine Fähigkeit, die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat, NPA, zu katalysieren und mit Zn(II) und Cu(II) zu reagieren (wobei man simultane Gleichgewichts-p_H-Werte bestimmen kann), gemessen. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_2 für die Hydrolyse von NPA durch Cbz-PHG-NH_2 hat den Wert von 6,40 l mol^{-1} min^{-1} bei 25,3°, der mit dem Erwartungswert aus dem *Brönstedt*schen Gesetz für die Katalyse von Imidazolderivaten, bei der nur die neutralen Moleküle katalytische Aktivität besitzen, übereinstimmt. Ein Einfluß der Peptidbindung auf die Reaktionsfähigkeit der Seitenkettenimidazolgruppe wird verneint. Bei 25,1° und der Ionenstärke 0,16 ist der pK-Wert 6,42. Die p_H-Titrationen in Anwesenheit von Zn(II) und Cu(II) zeigten, daß die Anzahl der durch die Metalle gebundenen Cbz-PHG-NH_2-Moleküle einen Grenzwert von 4 erreicht, den Wert für Imidazol. Während sich das Peptid gegen Zink ähnlich verhält wie Imidazol, besteht im Verhalten gegenüber Kupfer ein deutlicher Unterschied, der an Hand der Absorptionscharakteristiken der Cu(II)-Komplexe des Peptids bzw. des Imidazols im Bereich von 600 bis 800 mμ demonstriert wird.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Koltun, W. L. u. *F. R. N. Gurd* (Dept. of Biochem., Cornell Univ. Med. Coll. u. Bureau of Med. Res., Equitable Life Assur. Soc. of the U. S., New York, N. Y., USA). **Koordinationskomplexe und katalytische Eigenschaften von Proteinen und verwandten Substanzen. III. Einfluß von Zink- und Kupferionen auf die Reaktion von p-Nitrophenylacetat mit Glycylglycin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 301–305, 1959.)

Bei der Reaktion von p-Nitrophenylacetat (NPA) mit Glycylglycinat (GG^-) wird Acetylglycylglycin gebildet. In Anwesenheit von GG^- im Überschuß ist die Reaktion 1. Ordnung, wodurch eine bequeme Möglichkeit zur Bestimmung der Konzentration von GG^- in Systemen, die Zn(II)- oder Cu(II)-Ionen enthalten, gegeben ist. Die Ergebnisse dieser Methode stimmen mit Messungen der Komplexbildung an Hand von p_H-Bestimmungen überein. Die logarithmischen Werte der ersten und zweiten Assoziationskonstanten für GG^- mit Zn(II) sind 3,30 bzw. 2,78 bei 25° und der Ionenstärke 0,16. Der entsprechende Wert für die Bildung des als $CuGG^-$ bezeichneten Komplexes ist 3,07. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Reichmann, M. E. (Chem. Div., Sci. Serv., Canada Dept. of Agricult. Res. Lab., Vancouver, B. C., Canada). **Interpretation von Lichtstreuungsdaten, die an Lösungen großer fadenförmiger Partikeln erhalten wurden.** (Canad. J. Chem. **37**, 489–492, 1959.)

An Hand theoretischer Betrachtungen über die Auswertung von Lichtstreuungsdaten wird gezeigt, daß die Berechnung des Zahlenmittels des Molekulargewichts großer fadenförmiger Partikel gute Werte liefert, während die experimentelle Ermittlung durch Lichtstreuungsmessungen zu äußerst ungenauen Resultaten führt. Die Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Daten rührt, wie aus der Arbeit hervorgeht, daher, daß bei den Streulichtmessungen zwar die Verteilung der Fadenlänge, nicht aber der Fadendicke, berücksichtigt wird. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Andelman, J, B., G. K. Hoeschele u. *H. P. Gregor* (Dept. of Chem. of the Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York, N. Y., USA). **Metall-Elektrolyt-Komplexe. 6. Darstellung und Eigenschaften eines neuen Polychelates (Polyvinylmethylglyoxim).** (J. Physic. Chem. **63**, 206–210, 1959.)

Polyvinyläthylketon wird mit Äthylnitrit umgesetzt; die der Ketogruppe benachbarte CH_2-Gruppe wird nitrosiert. Dieses Monoxim wird mit Hydroxylaminhydrochlorid zum Dioxim (Polyvinylmethylglyoxim) umgesetzt. Das monomere Analoge zu diesem polymeren Dioxim ist das Dimethylglyoxim. Die Säure-Dissoziationskonstante und eine Reihe von Metallion-Chelat-Bindungskonstanten für das Polymere und das monomere Analoge werden durch Titration bestimmt. Mittels der *Bjerrum*-Methode über die Gleichgewichts-

konstanten wird die Bildungskonstante für den Ersatz eines Protons der Chelat-Säure durch ein Metall-Kation berechnet. Auf diese Weise findet man, daß zum Beispiel das UO_2-Kation vom polymeren Chelation und vom monomeren Analogen gleich stark gebunden werden, daß aber das Nd(II)- und das Pr(III)-Ion vom Polymeren schwächer gebunden werden.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Breitenbach, J. W. u. *O. F. Olay* (Chem. Inst. der Univ. Wien, Österreich). **Schwefelwasserstoff als Kettenüberträger bei der Polymerisation.** (Makromol. Chem. **29**, 139–140, 1959.)

Nicht nur Merkaptane, sondern auch Schwefelwasserstoff hat eine hohe Wirksamkeit als Kettenüberträger. Es werden Versuche mit Styrol und Acrylnitril durchgeführt. Styrol wird bei 70° unter Zusatz wechselnder Mengen H_2S thermisch polymerisiert. Je höher der H_2S-Gehalt, desto niedriger die Viskositätszahl des Polymeren. Bei einer Konzentration von 0,02 Mol H_2S pro Mol Styrol ergibt sich die Viskositätszahl $\eta = 3{,}27\ cm^3 \cdot g^{-1}$.

Ohne Zusatz von H_2S ergibt sich $\eta = 284\ cm^3\ g^{-1}$.

Analoge Ergebnisse erhält man bei der radikalisch initiierten Polymerisation von Acrylnitril. Die Übertragungswirkung ist klar erkenntlich. Die Reaktion ist von Bedeutung für die Herstellung von Polymerisaten mit sehr verschiedenem mittlerem Molekulargewicht, sowie, wegen der schwefelhaltigen Endgruppe, zur Herstellung von Pfropfpolymeren. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Brown, F., F. Berardinelli, R. J. Kray u. *L. J. Rosen* (Celanese Corp. of Am., Summit Res. Lab., Summit, N. J., USA.). **Die Polymerisation von Methyl-Isopropylen-Keton.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 79–82, 1959.)

Ziel der Arbeit ist die Herstellung eines klar schmelzenden, technisch verwertbaren Polymerisats. Die Reaktion wird als Block-, Lösungs-, Perl- und Emulsionspolymerisation durchgeführt. Als Katalysatoren werden radikalbildende Stoffe und UV-Licht verwandt. Bei der Lösungs- und Perlpolymerisation erhält man die besten Ergebnisse, wenn das Lösungsmittel das Monomere, nicht aber das Polymere löst. Unter ähnlichen Bedingungen wird die Co-Polymerisation des Methyl-Isopropenyl-Ketons mit Styrol durchgeführt. Die physikalischen Eigenschaften aller erhaltenen Produkte werden eingehend untersucht, sie verhalten sich sehr ähnlich wie Polymethacrylat. Der Mechanismus des thermischen Abbaus und des Abbaus durch Witterungseinflüsse wird untersucht. Vermutlich wird hierbei zuerst die Keto-Gruppe reduziert.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Chaudhuri, A. K. u. *S. Basu* (Dept. of Physic. Chem. of the Indian Assoc. for Cultivation of Sci., Calcutta, Indien). **Kinetik der Polymerisation von Methyl-Isopropenylketon. 1. Unkatalysiert und katalysiert.** (Makromol. Chem. **29**, 48–60, 1959.)

Die Darstellung des Methyl-Isopropenylketons wird beschrieben. Die thermische Polymerisation bei 80° wurde im Block sowie in Lösungen von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Cyklohexan und Methylcyklohexan untersucht. Bei keiner der Reaktionen wurde eine Inhibitionszeit festgestellt. Im homogenen System bleibt die Polymerisationsgeschwindigkeit während der ganzen Zeit konstant. Eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit tritt dann auf, wenn das Medium heterogen wird und das Polymere ausfällt. Die Reaktionsordnung, bezogen auf die Konzentration an Monomeren, war bei allen Lösungsmitteln ungefähr 2. Bei der mit Benzoylperoxyd initiierten Reaktion war die Reaktionsgeschwindigkeit, wie erwartet, proportional der Wurzel der Katalysatorkonzentration. Der für die kinetische Gleichung wichtige δ-Wert ($\delta = k_t^{1/2}/k_p$) (k_t = Kettenabbruchkonstante, k_p = Kettenbildungskonstante) wurde für die Polymerisation im Block und in Toluollösung bestimmt und blieb merklich konstant.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Despić, A. R. u. *D. Kosanović* (Fakultät für Technologie, Universität Belgrad, Jugoslawien). **Das monomere Methacrylaceton und die von diesem gebildeten chelatbildendenHarze.** (Makromol. Chem. **29**, 151–155, 1959.)

Methacrylaceton (1-Hexen-2-methyl-3,5-dion) wird durch *Claisen*-Kondensation aus Methylmethacrylat und Aceton mit Natriummethylat hergestellt. Ausbeute 4%. Die Eigenschaften des Monomeren werden beschrieben, besonders die Fähigkeit zur Komplexbildung. Das Monomere wird radikalisch polymerisiert. Zur Vernetzung wird dem Ansatz 10% Äthylenglykol-dimethacrylat hinzugesetzt. Das Polymere, ein hartes, rotes, transparentes Produkt, reagiert nicht mit Wasser oder Fe^{3+}-Ionen. Wird jedoch durch Behandeln mit NaOH die Enolform des Polymermoleküls hergestellt, so bilden sich Chelatkomplexe mit Fe^{3+}- und UO_2^{2+}-Ionen, besonders im p_H-Bereich unter 7. Auch Copolymere des Methacrylacetons mit Methacrylsäure besitzen chelierende Eigenschaften. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Feller, M. u. *E. Field* (Res. Dept., Standard Oil Comp. Whiting, Ind., USA). **Aktivierte Metall-Oxyd-Katalysatoren für die Äthylen-Polymerisation.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 155-156, 1959.)

Höherwertige Metalloxyde der 5., 6. und 8. Gruppe des Periodensystems sind wirksame Katalysatoren für die Äthylen-Polymerisation. Ihre Wirksamkeit steigt bedeutend, wenn sie mit Metallen oder Metallhydriden der 1. oder 2. Gruppe oder mit komplexen Hydriden der 3. Gruppe aktiviert werden. Die Aktivatoren sind elektronegative Substanzen, ihre Wirksamkeit ist eine Funktion ihrer Elektronegativität. Besonders wirksame Systeme sind MoO_3 mit Na, CaH_2 oder $LiAlH_4$ aktiviert. Die notwendige Katalysatormenge für einen bestimmten Umsatz wird ermittelt. Sie ist auch noch abhängig von der verwendeten Trägersubstanz. Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisationsprodukte sind alle gleich. Folglich liegt bei allen Katalysatorsystemen der gleiche Reaktionsmechanismus vor.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kleine, J. u. *H.-H. Kleine* (Forschungslab. für makromol. Chemie Dr. J. Kleine, München). **Über hochmolekulare, insbesondere optisch aktive Polyester der Milchsäure, ein Beitrag zur Stereochemie makromolekularer Verbindungen.** (Makromol. Chem. **29**, 23–38, 1959.)

Milchsäure (Oxypropionsäure) läßt sich entweder direkt oder auf dem Umweg über ihr ringförmiges, sechsgliedriges Dilacton zu Polyestern kondensieren. Bisher wurden aus der optisch inaktiven Milchsäure des Handels auch unter schonenden Kondensationsbedingungen mit p-Toluolsulfonsäure oder Borsäureanhydrid als Kata-

lysator nur relativ niedermolekulare (MG = 4000), technisch kaum verwertbare Polymerisate erzielt. Grund dafür ist die Begünstigung von Nebenreaktionen, bei denen kettenabbrechende Produkte entstehen. In der vorliegenden Arbeit werden wesentlich bessere Ergebnisse beschrieben, die eintreten, wenn als Katalysatoren polyvalente Metalle der 2. oder 4. Gruppe oder *Friedel-Crafts* Katalysatoren verwendet werden, und wenn als Ausgangsprodukt das reaktionsfähige Dilacton benutzt wird. Die erhaltenen Produkte zeigen gute thermoplastische Eigenschaften, sie sind nicht kristallisiert. Weiterhin wird optisch aktive Milchsäure hoher Reinheit mittels saurer Katalysatoren kondensiert. Es werden Molekulargewichte bis zu 20000 erzielt. Während der Reaktion tritt keine Razemisierung auf. Das Polymere ist optisch aktiv. Aus dem Polymeren kann durch schonende Verseifung mit neutralen oder schwach basischen Katalysatoren die optisch aktive Milchsäure mit fast der gleichen Drehung zurückgewonnen werden. Die geordnete sterische Konfiguration der optisch aktiven Polyactide zeigt sich in den physikalischen Eigenschaften. Die Löslichkeit ist stark vermindert; die Substanzen sind weitgehend kristallin; die Erweichungspunkte liegen sehr hoch. Die optisch aktiven Polyactide können als Modellsubstanzen für Proteine aufgefaßt werden.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kurian, C. J. u. *M. S. Muthana* (Dept. of Appl. Chem., Indian Inst. of Technol., Kharagpur, Indien). **Untersuchungen über die Polymerisation von Vinylestern der höheren Fettsäuren. 1. Die Polymerisation der Vinylester der n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Capronsäure und Isocapronsäure.** (Makrom. Chem. **29**, 1–18, 1959.)

Die erwähnten Vinylester werden mit Benzoylperoxyd oder Azoisobuttersäurenitril bei 80° im Block polymerisiert. Die Reaktion wird abgebrochen, bevor vollständiger Umsatz erreicht ist. Der Polymerisationsgrad steigt mit dem Umsatz. Dies steht im direkten Gegensatz zu den meisten anderen Vinylpolymerisationen. Kinetische Berechnungen werden durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion und der Startreaktion ermittelt. Die K- und α-Werte der *Staudinger-Kuhn*schen Gleichung $\eta = K \cdot M^{\alpha}$ werden bestimmt. Alle untersuchten Vinylester sind durch hohe Kettenübertragung zum Monomeren gekennzeichnet; die Kettenübertragungskonstante wird berechnet. Verzweigung und Abstieg der Acylgruppe im Monomeren und steigendes Molekulargewicht des Polymeren begünstigen die Knäuelung des Makromoleküls.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kurian, C. J. u. *M. S. Muthana* (Dept. of Appl. Chem., Indian Inst. of Technol., Kharagpur, Indien). **Untersuchungen über die Polymerisation von Vinylestern der höheren Fettsäuren. 3. Copolymerisation von Isocapronsäure-Vinylester mit Vinylacetat und Äthylen.** (Makrom. Chem. **29**, 26–29, 1959.)

Die Polymerisationen werden bei 80° als Blockpolymerisationen mit Benzoylperoxyd durchgeführt. Das Molverhältnis der Monomeren wird variiert. Die Reaktionen werden unterbrochen, sobald ein Umsatz von etwa 5% erreicht ist. Das Verhältnis der Reaktivität der Monomeren (der Parameter) wird für die Copolymerisation mit Vinylacetat bestimmt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Marvel, C. S. u. *G. E. Hartzell* (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Darstellung und Aromatisierung des Poly-1,3-cyclohexadiens.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 448–452, 1959.)

Es wird versucht, p-Polyphenyle mit mittlerem Molekulargewicht darzustellen. Hierzu wird Cyclohexadien mit einem *Ziegler*-Katalysator (Aluminium-triisobutylat mit Titantetrachlorid) in Lösung polymerisiert. Man erzielt Molekulargewichte von 5000 bis 10000. Polycyclohexadien wird schon durch Luft oxydiert. In den hier vorliegenden Versuchen wird es entweder chemisch mit Chloranil oder katalytisch mit Palladiumschwamm oxydiert. Völlige Aromatisierung zum p-Polyphenyl konnte jedoch nicht erreicht werden. Durch Infrarotspektren, Röntgenbeugung und Analyse konnte aber die Entstehung des Polyphenyls nachgewiesen werden.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Mihail, R., I. Chicos u. *P. Corlateanu* (Forschungsinst. für Chemie, Bukarest, Rumänien). **Über die Polymerisation des Äthylens mit oxydischen Katalysatoren in Abwesenheit von Lösungsmitteln.** (Angew. Chem. **71**, 125–126, 1959.)

Äthylen wird in paraffinischem Lösungsmittel mit CrO_3 als Katalysator polymerisiert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt mit dem Molgewicht des Lösungsmittels und dem Partialdruck des Monomeren. Auf Grund dieses Ergebnisses wird als sehr hochmolekulares Lösungsmittel mit geringem Dampfdruck geschmolzenes Polyäthylen verwendet. Äthylen wird bei 120° mit 30 bis 100 Atm in geschmolzenes Lupolen H (MG 22000) eingeführt. Katalysator CrO_3. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Man erhält ein Blockpolymerisat, das Zonen verschiedenen Molekulargewichts zeigt (zwischen 22000 bis 40000). Diese Art der Reaktion ist technisch verwertbar, sie verläuft relativ rasch.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Yumoto, H. (Res. Dept., Toyo Rayon Company, Minato-ku Nagoya, Japan). **Deutung des Kette-Ring-Gleichgewichtes bei der Polymerisation von substituiertem ε-Caprolactam.** (J. chem. Phys. **29**, 1234–1239, 1958.)

Wenn ε-Caprolactam bei 275° polymerisiert wird, bleiben 7% des Monomeren unverändert. Substituiert man mit einer Methyl- oder Äthylgruppe, wird der nicht umgesetzte Anteil größer. Werden längere Alkylgruppen eingeführt, gelingt eine Polymerisation kaum noch. Diese Verschiebung des Kette-Ring-Gleichgewichts wird durch eine Änderung der thermodynamischen Eigenschaften begründet, da im Monomeren Rotationsisomerie vorliegt. Die Reaktionswärme und die Menge des nicht umgesetzten Anteils des Lactamringes werden bei verschieden substituierten Monomeren gemessen und berechnet. Es ergibt sich gute Übereinstimmung.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Zahn, H. u. *B. Seidel* (Chem. Inst. der Univ. Heidelberg und Wollforschungsinst. der TH Aachen). **Weitere Oligoester der Terephthalsäure mit Glykol.** (Makromol. Chem. **29**, 70–92, 1959.)

Als Ausgangsprodukte für die Untersuchungen wurden folgende unsymmetrische Derivate der Terephthalsäure hergestellt: Terephthalsäuremonobenzylester, Terephthalsäuremonobenzylesterchlorid und -amid, Terephthalsäure-methylbenzylester; sowie das symmetrische Derivat Terephthalsäuredibenzylester. Ziel der Arbeit ist die Herstellung

von Esterdicarbonsäureestern R—O—T (G—T)$_n$—O—R und der freien Esterdicarbonsäure H—O—T (G—T)$_n$—O—H.HO—T—OH für Terephthalsäure, H—G—H für Glykol. Die Darstellung gelingt durch Umsatz von Terephthalsäuremonobenzylesterchlorid mit Glykol bzw. einem Diol der Formel H—(G—T)$_{n-1}$—GH in Dioxan und Pyridin. Von den linearen Oligoestern der Terephthalsäure wurden auf diese Weise aus der Reihe der Dibenzylester der Esterdicarbonsäuren BzO—T—(G—T)$_n$—OBz die Glieder mit n = 1–5 synthetisiert. Die Darstellung der freien Säuren HO—T (G—T)$_n$—OH gelingt nicht durch einfaches Verseifen der Benzylester, da hierbei die Bindung zwischen Terephthalsäure und Glykol bevorzugt gespalten wird. Man wendet hier mit Vorteil die hydrierende Spaltung (Hydrogenolyse) bei 160° und 150 at an. Durch umfangreiche röntgenographische und infrarotspektroskopische Messungen ließ sich zeigen, daß die neuen Verbindungen schon an niedermolekularen Gliedern die Charakteristika des hochmolekularen (G—T)$_n$ = Terylen aufweisen. Die Ausbildung des Kristallgitters von Polyglykolterephthalat ist bei den Oligoestern an lineare Oligomere gebunden, die eine mindeste Kettengliederzahl aufweisen müssen. Mit den hergestellten Substanzen wurden Färbeversuche durchgeführt. Die kristallinen Oligoester ließen sich mit Dispersionsfarbstoffen nicht färben, ein Beweis dafür, daß Färbung bei Polyesterfasern nur in den amorphen Bereichen erfolgt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kovacic, P. u. *R. W. Hein* (Dept. of Chem. and Chem. Engg., Case Inst. of Technol., Cleveland, O., USA). **Vernetzung von Polymeren mit Dimalonsäureimiden.** (J. Amer. chem. Soc. **81**, 1187–1190, 1959.)

Anhand von Untersuchungen über die Gel- und Verbindungsbildung wurde festgestellt, daß Dimalonsäureimide in der Lage sind, eine große Anzahl von Polymeren zu vernetzen, darunter Polyäthylen, ein Urethan-Polymer, Polymere mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Kautschuk) und Polymere mit Aminogruppen. Abgesehen von Polymeren mit Aminogruppen war bei allen Polymeren die Anwesenheit von katalytischen Mengen von Peroxyd zu einer wirksamen Vernetzung notwendig. Der Chemismus der Vernetzungsprozesse wird diskutiert.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Kovacic, P. u. *R. W. Hein* (Dep. of Chem. and Chem. Engg., Case Inst. of Technol., Cleveland, O., USA). **Vernetzung von ungesättigten Polymeren mit Dimalonsäureimiden.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1190–1194, 1959.)

Es wurde die Vernetzung von ungesättigten Polymeren mit aliphatischen und aromatischen Dimalonsäureimiden untersucht. Dimalonsäureimide reagierten in Gegenwart von katalytischen Mengen von Dicumolperoxyd als hochwirksame Vernetzungsmittel für Kautschuk.

Eine verhältnismäßig geringe Vernetzung wurde in Abwesenheit von Peroxyd in der Wärme erzielt. Mit Peroxyd als Startkatalysator vernetzen auch Monomalonsäureimide und Dimalonsäureamidsäuren Kautschuk, jedoch in geringerem Ausmaß als Dimalonsäureimide. Der Chemismus der Vernetzung wird diskutiert und Beziehungen zwischen der Struktur der Dimalonsäureimide und den Eigenschaften des Vulkanisats hergestellt.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Hiatt, R. R. u. *P. D. Bartlett* (Converse Memorial Lab. of Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Die thermische Reaktion von Styrol mit Aethylthioglykolat. Beweis für eine trimolekulare thermische Startreaktion bei der Styrol-Polymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1149–1154, 1959.)

Der kinetische Verlauf der Reaktion von Styrol mit Äthylthioglykolat in Abwesenheit von Startkatalysatoren wurde reproduzierbar und Messungen zugänglich gemacht. Die Ergebnisse sprechen bei der thermischen Startreaktion der Styrolpolymerisation für einen Mechanismus dritter Ordnung. Verschiedene Folgerungen werden diskutiert, insbesondere die Rolle von starken Inhibitoren, deren Gegenwart ein Anwachsen der thermischen Startreaktion bei der Styrolpolymerisation ergibt.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Natta, G., G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini u. *S. Cesca* (Inst. di Chimica Indust. del Politecnico, Mailand, Italien). **Stereospezifische Polymerisation von Vinyläthern.** (Angew. Chem. **71**, 205–210, 1959.)

Es wird die stereospezifische Polymerisation von Vinyläthern mit Bimetallkatalysatoren definierter Zusammensetzung aus Aluminiumverbindungen und Verbindungen von Zwischenschalenelementen (Ti, V. Zr, Cr, Co) untersucht.

Diese, z. T. im Reaktionsmedium vollständig löslichen Katalysatoren katalysieren bei tiefer Temperatur (—78°) und bei niedrigen Monomerkonzentrationen die Bildung von isotaktischen Polyvinyläthern mit einem erheblich höheren Kristallinitätsgrad als der der bisher bekannten Polyvinyläther. Damit wurde gezeigt, daß grundsätzlich die Gegenwart einer festen, kristallinen Katalysatorphase, wie sie bei der Polymerisation der α-Olefine nötig ist, für stereospezifische Polymerisationen dann nicht notwendig ist, wenn die Monomermoleküle außer einer Vinyldoppelbindung noch eine zweite Doppelbindung (konj. Diene) oder aber ein Atom mit frei verfügbarem Elektronenpaar (Sauerstoff der Vinyläther) enthalten.

Die für die isotaktische Polymerisation der Vinyläther am besten geeigneten Katalysatoren mit schwach kationoider Aktivität sind Halogenverbindungen mehrwertiger Metalle in der höchsten Valenzstufe, bei denen ein Teil der Halogenatome durch organische Gruppen (wie Alkyl, Acyl) substituiert ist. Durch die Anwesenheit der organischen Gruppen wird die Acidität der Verbindung herabgemindert und somit die Polymerisationsgeschwindigkeit erniedrigt, was zu höheren Ausbeuten des kristallinen Anteils bei den Polymeren führt.

Das Ausmaß der Kristallinität der Polyvinyläther wurde mit Röntgenbeugungs- und IR-Spektren nachgewiesen.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Hayakawa, T., Y. Onchi u. *J. Noguchi* (Fac. of Sci., Kanazawa Univ., Sengoku-cho, Kanazawa, Ishikawa, Japan). **Untersuchungen über die Synthesen von Protein-Analogen. 19. Poly-D,L-Lysin.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 301–303, 1959.)

Poly-ε-N-Carbobenzoxy-D,L-Lysin wurde aus N-Carbothiophenylaminosäure hergestellt und mit demjenigen Polymer verglichen, das nach der *Leuchs*-Methode gewonnen war. Reines ε-N-Carbobenzoxy-D,L-Lysin (I) (Schmelzpunkt 238°) erhielt man durch Reaktion des Natriumsalzes von D,L-Lysin mit Carbobenzoxychlorid in Chloroform.

I wurde mit Alkohol und Chlorwasserstoff verestert. Die ätherische Lösung des I-Esters, die man aus dem Hydrochlorid des I-Esters erhielt, wurde mit Carbothiophenylchlorid in α-N-Carbothiophenyl-(I)-Äthylester (Schmelzpunkt 76°) übergeführt. α-N-Carbothiophenyl-ε-N-Carbobenzoxy-D,L-Lysin (II) (Schmelzpunkt 118°) erhielt man durch Hydrolyse des Esters mit einem Gemisch aus 1,5 n-Salzsäure und Essigsäure (Volumenverhältnis 2:3) während einer Stunde bei 100°. II wurde zu Poly-ε-N-Carbobenzoxy-D,L-Lysin (III) (n = 15) polymerisiert dadurch, daß man es 400 Stunden lang bei 70° in Benzol-Pyridin-Lösung hielt.

I-α-N-Carboxylsäureanhydrid (Schmelzpunkt 100°) wurde aus I und Phosgen in Dioxan hergestellt und bei Raumtemperatur in Lösung von Dioxan und Triäthylamin zu III′ (n = 31 bis 41) polymerisiert. III′ enthielt Amino- und Carboxyl-Endgruppen, während in III nur Carboxylendgruppen festzustellen waren. Löslichkeit und Infrarot-Absorptionsspektren beider Polymeren stimmten ziemlich gut überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noguchi, J. u. *T. Saito* (Fac. of Sci., Kanazawa Univ., Kanazawa, Ishikawa, Japan). **Untersuchungen über die Synthese von Protein-Analogen. 17. L-Tyrosin-Copolymere mit Gehalt an Glykokoll, L-Phenylalanin und Glykokoll-D,L-Alanin.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 85–88, 1959.)

Copoly (gly, L-tyr), Copoly (2 gly, L-tyr), Copoly (L-phe, L-tyr), Copoly (2 L-phe, L-tyr) und Copoly (8 gly, 4 DL-ala, L-tyr) wurden unter Verwendung von o-Benzyl-L-Tyrosin dargestellt. Die Infrarotspektren dieser Substanzen wurden aufgenommen sowie ihre optische Drehung bestimmt. Es bereitete Schwierigkeiten, den Grad der Debenzylierung durch die Ultrarotabsorptionsbande bei 1026 cm^{-1} zu bestimmen, die im Falle von Poly-L-Tyrosin eine Schlüsselbande ist, da diese Copolymeren in diesem Gebiet die gleiche Absorption zeigen. Letzteres ist durch Glykokoll oder Phenylalanin bedingt. Poly-L-Tyrosin zeigt anomale optische Drehung in einigen Lösungsmitteln. Die Copolymeren, deren Tyrosinkomponenten durch Glykokoll oder L-Phenylalanin verdünnt waren, zeigen einen größeren Anstieg der molekularen optischen Drehung pro Tyrosinrest wegen des größeren Abstandes zwischen den Tyrosinresten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noguchi, J., T. Saito, T. Hayakawa u. *Y. Hayashi* (Fac. of Sci., Kanazawa Univ., Sengokucho, Kanazawa, Ishikawa, Japan). **Untersuchungen über die Synthese von Protein-Analogen. 18. Poly-D,L-Serin.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 299–301, 1959.)

Poly-o-benzyl-D,L-Serin wurde durch Polymerisation von N-Carbothiophenyl-o-benzyl-D,L-Serin hergestellt und mit dem Polymer verglichen, das aus N-Carboxy-o-benzyl-D,L-Serin-Anhydrid gewonnen wurde. Bei der ersteren Reaktion tritt eine Stufe auf, bei der Diketopiperazin entsteht, und das gebildete Polymer besitzt nur Carboxyl- und keine Amino-Endgruppen. Bei der zweiten Reaktion treten beide Arten von Endgruppen auf. Durch Endgruppentitration wurden die Molekulargewichte bestimmt. Sie betrugen im ersteren Fall 26,120 (n = 147), 4,900 bis 5,300 (n = 28 bis 30) im zweiten Falle. Poly-o-benzyl-D,L-Serin wurde in Poly-D,L-Serin mit Dioxan-Bromwasserstoff übergeführt und in Poly-o-acetyl-D,L-Serin mit Essigsäure-Bromwasserstoff. Poly-o-acetyl-D,L-Serin wurde mit 28%iger wäßriger Ammoniaklösung zu Poly-D,L-Serin hydrolysiert. Die Infrarot-Absorptionsspektren dieser Polymeren wurden aufgenommen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sakurada, I. u. *K. Nambu* (Tokyo Lab., Kureha Kasei Co., Ltd., Shinjku-ku, Tokyo, Japan). **Über die Polymerisation von Vinylchlorid im Harnstoffkomplex unter dem Einfluß von γ-Strahlung.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 307–308, 1959.)

Vinylchlorid wurde unter dem Einfluß von γ-Strahlung in Gegenwart seines Harnstoffkomplexes bei —75° polymerisiert. Dabei erhielt man das Polymer als weißes Pulver, das bei 50° im Vakuum getrocknet wurde. Dieses Polymer besteht anscheinend aus zwei verschiedenen Teilen, von denen einer sehr gut kristallin ist, wie Pulveraufnahmen und das Infrarot-Absorptionsspektrum vermuten lassen, außerdem ist er kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um syndiotaktisches Polymer des Vinylchlorids entsprechend *Natta*, das aus dem Monomer entsteht durch dichte Packung in den Kapillaren des Harnstoffkomplexes, wie *Brown* 1958 vermutete. Andererseits zeigt der lösliche Anteil ein feineres Röntgen-Faserdiagramm als gewöhnliches Polyvinylchlorid, wenn dieses als dünner Film vorliegt, der aus Cyclohexanonlösung entstand. Man vermutet, daß der lösliche Teil aus dem im System vorhandenen freien Vinylchlorid besteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Aach, H. G. (Max-Planck-Inst. f. Biol., Abt. Melchers, Tübingen). **Serologische Untersuchungen zur Struktur des Tabakmosaikvirus.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 140–146, 1959.)

Nukleinsäurefreie Hüllen von TMV, die durch Reaggregation des A-Proteins erhalten worden waren, besitzen die gleichen antigenen Eigenschaften wie das intakte TMV. Das freie A-Protein besitzt darüber hinaus serologische Spezifitäten, die sowohl dem intakten TMV als auch dem reaggregierten A-Protein fehlen, deren Lokalisierung sich also auf die Flächen beschränkt, die bei der Zusammenlagerung zu Stäbchen zugedeckt werden. Andererseits weisen das intakte TMV und das reaggregierte A-Protein eine starke charakteristische Antigenkomponente auf, die dem freien A-Protein fehlt und die an den Kontaktstellen der A-Proteinpartikeln beim Aggregieren entstehen muß. Offenbar besteht ein Unterschied zwischen der Art der Bindung der Polypeptidketten innerhalb des A-Proteins und zwischen den einzelnen Proteinpartikeln. Eine Deutung des Sachverhalts geschieht durch Annahme einer spiegelbildlichen Rechts-links-Symmetrie der Doppelpeptidketten und des A-Proteins.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bopp-Hassenkamp, G. (Forst-Botanisches Inst., Univ., Freiburg i. Br.). **Untersuchungen über die submikroskopische Fibrillenstruktur von Kern und Nukleolen.** (Z. Naturforsch. **14b**, 188–194, 1959.)

Elektronenoptisch wurde der Einfluß verschiedener Fixierungs- und Kontrastierungsmittel auf die Struktur aufgelockerter Pachytänchromosomen einiger Pflanzengattungen untersucht. Man fand dabei, daß die Strukturen auch nach der Fixierung noch sehr labil sind und sich durch eine

nachfolgende Beizung verändern können. Als Durchmesser der chromosomalen Haarfibrillen fand man stets Werte zwischen 100 und 130 Å, womit die Reproduzierbarkeit derartiger Elemente nachgewiesen werden konnte. Der Nucleolus zeigt während der meiotischen Prophase ebenfalls gleichmäßig verteilte, fibrilläre Elemente desselben Durchmessers, die stärker geschwärzt erscheinen, was als Hinweis auf nucleoluseigene Substanzen betrachtet werden kann. Bei höheren Temperaturen sowie durch Säurebehandlung werden die Feinstrukturen noch nach der Fixierung zerstört, so daß ein Abbau der Nukleinsäuren im Kern durch Salzsäure oder Trichloressigsäure sich im Elektronenmikroskop nicht verfolgen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kirschmann, C., A. Katchalsky u. *A. de Vries* (Rogoff Clinic. Res. Inst., Beilinson Hosp., Petah Tiqva, u. Weizmann Inst. of Sci., Rehovoth, Israel). **Elektrochemische Untersuchung der Oberfläche der Blutplättchen.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 140–149, 1959.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit von gewaschenen menschlichen Blutplättchen wurde unter dem Mikroskop verfolgt. Es ergab sich, daß die p_H-Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit etwa der einfacher Proteine entspricht, deren isoelektrischer Punkt zwischen $p_H = 4{,}5$ und 4,7 liegt. Die Plättchen agglutinierten im isoelektrischen Gebiet. Bei konstanter Ionenstärke war der isoelektrische Bezirk der gleiche in Phosphat-, Acetat- und Veronalpuffer. Die Beweglichkeit (u) ist deutlich abhängig von der Salzkonzentration (c) der Lösung im Konzentrationsbereich zwischen 0,0045 und 0,15-n; es ist sinh u linear zu $1/\sqrt{2c}$. Hieraus wurde die Ladungsdichte der Plättchenoberfläche für jeden einzelnen p_H-Wert berechnet. Man fand, daß bei $p_H = 7{,}2$ $5{,}4 \times 10^{12}$ Ladungen auf den qcm der Plättchenoberfläche treffen. Die Variation der Ladungsdichte auf der Plättchenoberfläche in Abhängigkeit vom p_H-Wert ergibt eine Kurve, wie sie auch typisch für einfache Proteine ist. Bei Salzkonzentrationen unter 0,0045n sank die Beweglichkeit deutlich ab, was auf Oberflächenkoagulation der Membranproteine zurückgeführt wird, die zu einer Abnahme in der Ladungsdichte führt. *E. Ühlein* (Frankfutr a. M.)

Mulgaonkar, A. G. u. *A. Sreenivasan* (Dept. of Chem. Technol., Univ. of Bombay, Indien). **Vitamin B_{12}-Bindung durch Proteinfraktionen des Rattenserums.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 22–25, 1959.)

Es wurde festgestellt, daß Vitamin B_{12} im normalen Rattenserum hauptsächlich in gebundener Form vorliegt und dabei vor allem mit α_2-Globulin kombiniert ist. Wird bei „in-vitro"-Experimenten das Vitamin dem Serum zugesetzt (bis zu 1,5 mμg/ml), so findet sich das Vitamin hauptsächlich in den α_2- und β-Globulinfraktionen, wobei das gebundene Vitamin in der α_2-Fraktion enthalten ist. Im freien Zustand wandert Vitamin B_{12} mit der γ-Globulin-Fraktion.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Anderson, N. G., R. E. Canning, M. L. Anderson u. *R. H. Shellhamer* (Biol. Div., Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn., und Dept. of Anat., Univ. of Indiana. USA). **Studien an isolierten Zellkomponenten, XI.** (Expt. Cell Res. **16**, 292–308, 1959.)

Neben Ultrazentrifugen- und papierchromatographischen Versuchen wurden an Plasma und Serum von Rattenlinien freie *Elektrophoresen* zwischen p_H 3,6 und 9,0 vorgenommen. Die Albuminspitze bei p_H 8 wird bei Erniedrigung auf p_H 5 in drei Spitzen entsprechend 15, 12 bzw. 36% der Serumproteine und der iso-elektrischen Punkte p_H 4,2, 4,4 bzw. 4,6 (letzterer entsprechend Serumalbumin) aufgelöst. Die doppelspitzige Region des β-Globulin (9%) wird zwischen p_H 8,6 und 6,1 zu einer Kurvenerhebung zusammengezogen. Bei 20° und Extrapolation auf Konzentration Null betragen die *Sedimentationskonstanten* bei den drei erstgenannten Spitzen 4,78 (Serumalbumin 4,74), 9,08 (höher als Wert für 7% γ-Globulin: 6,94) und 19,95.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Booij, H. L. (Lab. of Med. Chemistry, Univ. of Leiden, Niederlande). **Kolloidchemische Aspekte der Metachromasie.** (Acta Histochem. Suppl. **1**, 37–54, 1959.)

Der Deutung der Metachromasie als Bindung des Farbstoffes an negative Ladungsgruppen der Chromotrope und dadurch Verschiebungen der Spektralbanden wird die andere Auffassung gegenübergestellt und wegen des Verhaltens eines Gemisches aus zwei Farben vorgezogen, nach welcher die Farbstoffe auf die Oberfläche des Chromotrops eine Mizelle wie eine lichtabsorbierende Einheit bilden. Die Identifizierung von Chromotropen nach ihrer Metachromasie erfordert Vorsicht wegen der Methylierungsblockierung an Geweben (s. dazu *Ref.*, ebenda 121–122).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Brandes, D., W. D. Belt u. *G. H. Bourne* (Dept. of Anat., Emory Univ., Atlanta, Ga., USA). **Vorläufige Bemerkungen betreffend die Feinstruktur des Epitheliums der koagulierenden Drüse.** (Expt. Cell Res. **16**, 683–685, 1959.)

Elektronenmikrogramme ($^{22000}/_{1}$) der genannten Drüse der Maus lassen zwischen Grundmembran und glatten Muskeln den Drüsenraum mit Gefäßen erkennen, durch den dünne Stränge und Flächen von Plasma ziehen, die mit granula-besetzten Membranen des endoplasmatischen Retikulum verbunden sind. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Geissler, U. (Forschungsgruppe f. Mikromorphologie, Techn. Univ., Berlin-Dahlem). **Das Membranpotential einiger Diatomeen und seine Bedeutung für die lebenden Kieselalgenzellen.** (Mikroskopie [Wien] **13**, 145–172, 1959.)

Elektrophoretisch ist (besonders für rezentes Zellmaterial) in Abhängigkeit und Beteiligung auch anderer als der Wasserstoffionen ein negatives Membranpotential festzustellen. Durch das Kohlehüllen-Verfahren wird elektronenmikroskopisch die Adsorption positiv geladener Kolloide (Methylenblau, Eisenhydroxydsol) an den Schalen nachgewiesen (negativ geladenes Goldsol ohne Wirkung); Versuche mit 14 basischen und die Nichteignung von 4 sauren Farbstoffen an Kieselgel wie an unbehandelten, präparierten und fossilen Schalen bestätigen jenes Verhalten, und auch metachromatische Wirkungen und Salzverdrängungen sprechen für das Adsorptionsprinzip. Fluoreszenzfärbungen von Algenmischproben mit Acridinorange ergeben trotz gewisser Störungen einen IEP der Schalen bei p_H 2,4 bis 2,6, der Plasmareste bei p_H 3,0 bis 3,2; Bestimmungen mit Farbstoff-

paaren erlaubten keine genaue Entscheidung. Bei allen diesen Versuchen ebenso wie bei denen mit salzlösungs-blockierten Farbstoffen (Methode *Kinzel*: Österr. Bot. Z. **100**, 25, 1953) zeigen bestimmte Schalenpartien eine Sonderstellung. Bei starker Belichtung sind die lebenden Algen negativ phototaktisch (und umgekehrt), und negativ geladene Sole hemmen die Bewegung, während positive sie nicht beeinträchtigen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kelly, J. W. (Med. College of Virginia, Richmond, Va., USA). **Die Anwendung der Metachromasie in Histologie, Cytologie und Histochemie.** (Acta Histochem. Suppl. **1**, 85–99, 1959.)

Histochemisch verwendbar ist die Metachromasie kationischer Farben als Grundlage für einen Aufschluß auf die relative Dichte negativer Gruppen (meist in Verbindung mit hohem Mol.-Gew.). Praktisch erfaßt werden Schwefelester und Metaphosphate, unter bestimmten Bedingungen PO_4^{3-} (vgl. zu den P-Verbindungen auch *G. Drews*, ibid. 99–101) und —CO_2H-Gruppen (Hemmung in Zellen durch Proteine). Quantitative Beziehungen an mikroskopischen Schnitten werden den Untersuchungen der Zukunft überlassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Loos, W. (Wiss. Abt. d. Fa. CEFAK Chem. Pharm. Fabrik Brand & Co., Kempten/Allgäu). **Einfluß des Cer(III)-Ions auf die alkoholische Gärung.** (Naturwiss. **46**, 142, 1959.)

Durch Zusatz von m/10 $CeCl_3$ wird die Gärleistung der Hefe zunächst stark herabgesetzt, später ausgeglichen, und auch bei 10-fach geringerer Konzentration bleibt die Hemmung deutlich, ja ist bei 0,14 mg Ce^{3+}/g Hefe noch deutlich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mansfeld, V., A. Ziegelhöffer, Z. Horáková u. *J. Hladovec* (Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochemie, Prag 12, Kouřimská 11). **Isolierung der Trypsin-Inhibitoren aus einigen Hülsenfrüchten.** (Naturwiss. **46**, 172, 1959.)

Bei der Elektrophorese auf Papier bilden die meisten der nach *M. Kunitz* dargestellten Inhibitoren bei p_H 8,3 zwei anodisch wandernde (der Inhibitor aus Erbsen drei anodische und eine kathodische) Eiweißzonen, welche bei noch feuchtem Papier nach dem gefärbten Kontroll-Elektropherogramm ausgeschnitten und mit Trypsin und dem Substrat inkubiert werden, um die antiproteolytische Aktivität der Zonen zu zeigen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

McAlear, J. H. u. *G. A. Edwards* (Division of Laborat. a. Res., New York State Dept. of Health, Albany, N. Y., USA). **Kontinuität der Plasma- und Kernmembran.** (Expt. Cell Res. **16**, 689–692, 1959.)

An dem Deuteromyceten Stilbum zacaloxanthum zeigen Elektronenmikrogramme ($^{70000}/_1$) durch die Kerngegend der Gonidiophoren die Kontinuität der beiden Membranen zugleich mit sich entwickelnden und ausgewachsenen Mitochondrien, Kernporen und Nahrungsvakuolen vor der Kernteilung, während derselben, während der Zellteilung und nach Bildung der jungen Kernhülle.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Scheibe, G. u. *V. Zanker* (Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. München). **Physikochemische Grundlagen der Metachromasie.** (Acta Histochem. Suppl. **1**, 6–35, 1959.)

Die Bandenverschiebung im Spektrum resultiert durch Dispersionskräfte und gegenseitige Überlappung der π-Elektronensysteme der Farbstoffionen, deren mittlerer Abstand der Wirkungssphäre der π-Elektronen ober- oder unterhalb der Molekelebene entsprechen muß. Zu so starker Annäherung der Molekeln in wäßriger Lösung muß die Ladung mittels starker Wasserdipole abgeschirmt werden, während in alkoholischer Lösung ihre Molekeln assoziiert und die DK des Alkohols erhöht werden müssen. Erst nach primärer Adsorption ohne Metachromasie kann die Wechselwirkung der Farbionen untereinander einsetzen, und zwar wachsend mit Zahl und Abstandsverringerung der Farbmolekeln (vgl. auch die Modellversuche von *B. Sylvén*, ebend. 79–84).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sterba, G. u. *H. Franke* (Zool. Inst. d. Univ. Jena). **Zur elektronenmikroskopischen Struktur der Corticalmembran der Knochenfischeier.** (Naturwiss. **46**, 93, 1959.)

Die Befunde sprechen *gegen* die Deutung lichtmikroskopisch schon bei schwächeren Vergrößerungen dargestellter radiärer Streifung der Rindenschicht als radiär gestellter Kanälchen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stockinger, L. (Histol.-embryol. Inst. d. Univ. Wien). **Fluoreszenzmetachromasie.** (Acta Histochem. Suppl. **1**, 103–119, 1959.)

Die sehr komplexen Ursachen der hauptsächlich nach Acridinorange-Fluorochromierung untersuchten Erscheinung dürften in den Grundzügen mit denen bei Metachromasie von Hellfeldfarbstoffen übereinstimmen (4 Seiten Literaturliste). – Vgl. über Batho- und Hypochromie als Grundlage fluoreszenz-chromotroper Wirkungen die Mitt. von *J. H. Scharf* (ibid. 140–147) und die Bemerkungen von *Schümmelfeder* (dort 148–151).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Witsch, H. v., u. *W. Schükerk* (Bot. Inst. d. T. H. München in Weihenstephan). **Die Bildung von Aminosäuren und Zuckern bei Chlorella und anderen Grünalgen mit erhöhtem Aneuringehalt.** (Naturwiss. **46**, 110–111, 1959.)

Halbquantitative Analysen papierchromatographischer Bestimmungen an 18 Aminosäuren und 10 reduzierenden und 2 nicht-reduzierenden Zuckern. Die Förderung durch Aminosäurezusatz ist teilweise erst bei der zweiten Ernte erkennbar.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Allan, A. J. G. (Polychemicals Dept., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Die Grenzflächeneigenschaften des Polyäthylens. Der Effekt des amphipathischen Zusatzes.** (J. Colloid Sci. **14**, 206–211, 1959.)

Die Grenzflächeneigenschaften der frisch vorbereiteten und gealterten Polyäthylenfilme, die kleine Mengen einer amphipathischen Substanz enthielten, wurden untersucht. Die Randwinkel- und Reibungskoeffizienten-Messungen an den gealterten Filmen zeigten, daß die Reibung nur dann herabgesetzt wird, wenn der Film genügend amphipathische Substanz enthält, so daß eine mono-

molekulare Oberflächenschicht gebildet werden kann. Die amphipathische Substanz (Stearamid oder Oleamid) wurde in das Polyäthylen eingemahlen, so daß die Oberflächenschicht durch deren Ausschwitzen formiert wurde. Die Randwinkelmessungen zeigten auch, daß die polaren Gruppen im Kontakt mit dem Polyäthylen stehen, während die Kohlenwasserstoffkette in die Luft gestreckt ist. Jedoch, die Polyäthylenfilme, die Oleamid enthielten, ziehen das Wasser viel leichter an als das reine Polyäthylen. Hydrophober Charakter der Oberfläche kann aber erzielt werden, falls der Film gleich nach der Bildung erhitzt wird. Die Oberflächenverhältnisse an Filmen in statu nascendi, die durch ein Wasserbad gerollt wurden, wurden sorgfältig durch die Randwinkel- und Oberflächenspannungsmessungen untersucht und die Wasseradsorption, sowie die Oberflächenkonzentration der amphipathischen Substanz unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Das Wasserbad war so konstruiert, daß es als eine dynamische *Langmuir*sche Oberflächenwaage dienen konnte.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Fort, T. Jr. u. *A. E. Alexander* (Dept. of Physic. Chem., Univ. of Sidney, N. S. W., Australien). **Die Oberflächenfilme des Vinylstearats, des Cetylvinyläthers und deren Polymeren.** (J. Colloid Sci. **14**, 190–205, 1959.)

Es wurden der Oberflächendruck, das Oberflächenpotential und das Oberflächenmoment der monomolekularen Schichten von Vinylstearat und Cetylvinyläther an der Grenzfläche Wasser/Luft bestimmt. Die Wasserschicht enthielt verschiedene Mengen von HCl (0,005–5 γ). Um den Einfluß der Doppelbindung der Vinylgruppe zu untersuchen, wurden Parallelmessungen mit Äthylstearat und Cetyläthyläther durchgeführt. Alle vier Verbindungen bildeten kondensierte Filme mit einer Oberfläche von ~ 20 Å^2 je Molekel. Das Oberflächenmoment des Vinylstearats ist viel höher und das des Cetylvinyläthers viel niedriger als das Oberflächenmoment der entsprechenden gesättigten Verbindungen. Die Unterschiede werden durch die Wechselwirkung der Doppelbindung mit den benachbarten Polargruppen erklärt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Angelescu, E. u. *Y. Davidescu* (Akad. d. rumän. Volksrep., Centrul de Cercetari Chimice, Bukarest, Rumänien). **Maßanalytische Bestimmung der Kresolisomeren mittels Oberflächenspannungsmessungen.** (Studii si Cercetari de Chimie, Akad. Rep. Pop. Romîne **6**, 213–231, 1958.)

Beschreibung einer analytischen Schnellmethode zur Bestimmung der Kresolisomeren in wäßriger Lösung durch Feststellung der Änderung der Oberflächenspannung bei der Titration mit Natronlauge. Der Verlauf der Titrationskurve wird unter dem Gesichtspunkt der Änderung der kapillaren Eigenschaften des Systems diskutiert. Die Differenz zwischen dem kapillaren und dem stöchiometrischen Endpunkt wird als Folge einer Oberflächenhydrolyse gedeutet, welche ein höheres Molekulargewicht des Kresols vortäuscht. Die entsprechenden Korrekturfaktoren werden bestimmt. Die Orientierung der Kresolmolekel an der Lösungsoberfläche wird durch das Dipolmoment und den sterischen Faktor des betreffenden Isomers beeinflußt. Durch die hydrophobe Methylgruppe stellt sich im Falle der Para-Verbindung die Kresolmolekel nahezu senkrecht zur Lösungsoberfläche, während durch Orthostellung der Methylgruppe eine Neigung zur Lösungsoberfläche erreicht wird. Das Meta-Isomer nimmt hier eine Zwischenstellung ein. Die Zunahme der Dipolwerte in der Reihenfolge Ortho-, Meta-Paraverbindung bewirkt einen Anstieg der kapillaren Eigenschaften in der gleichen Reihenfolge. Zunehmende Oberflächenhydrolyse ist die Folge. Die Änderung der kapillaren Korrekturfaktoren mit der Kresolkonzentration wird durch die Hypothese unterschiedlicher Neigungswinkel der Molekelachse mit der Lösungsoberfläche gedeutet.

Während in stark verdünnten Lösungen der Benzolring der Molekeln von o- und m-Kresol fast parallel zur Lösungsoberfläche liegt, wird dieser mit steigender Kresolkonzentration in zunehmendem Maße von der Lösungsoberfläche weggehoben. Bei einer Kresolkonzentration von 1,2% erreicht die Neigung der Molekelachse einen konstanten Wert, der bis zur Sättigungskonzentration erhalten bleibt. Die Größe des Neigungswinkels ist bei den drei Kresolisomeren verschieden. Die Oberflächenschicht ist dicker als monomolekular, doch überschreitet sie nicht drei Molekellagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kawai, T. (Lab. of Textile Chem., Tokyo Inst. of Technol., Tokyo, Japan). **Eine Bemerkung zur Zustandsgleichung für lineare Polymere in monomolekularen Schichten.** (J. Polymer. Sci. **35**, 401–408, 1959.)

Unter Verwendung der von *Davies* eingeführten Größe ω als Maß für die Biegsamkeit einer polymeren Kette in der Grenzfläche wird die Biegsamkeit polymerer Ketten unter diesen Bedingungen diskutiert. Dabei wird gezeigt, daß die Definition von ω keinen theoretischen Hintergrund besitzt. Es ergibt sich jedoch, daß die in ω enthaltene Koordinationszahl der Einheit in dem für die Grenzfläche postulierten zweidimensionalen quasi-Gitter, soweit sie sich aus der beobachteten Beziehung zwischen Kraft und Fläche ermitteln läßt, für verschiedene Typen von polymeren Molekeln eine vernünftige Größenordnung besitzt. die in Übereinstimmung mit anderen Daten über die Biegsamkeit der polymeren Ketten steht. Die Ursache dieses scheinbaren Widerspruchs liegt in dem bemerkenswerten Unterschied in der Molekelkonfiguration zwischen dem „kondensierten" und dem „expandierten" Zustand in der Grenzfläche.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Die Oberflächenspannungen von Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen. II. Nichtionogene grenzflächenaktive Substanzen.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 8–10, 1959.)

Die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen einer nichtionogenen grenzflächenaktiven Substanz (Dodecylpolyäthylenoxydglykoläther) wurde bei 30° bestimmt. Die sich bei der funktionellen Darstellung der Oberflächenspannung gegen den Logarithmus aus der molaren Konzentration ergebende Kurve zeigt ein Minimum bei einer Konzentration von ca. 1×10^{-4}-molar. Im Gegensatz zum Falle ionogener grenzflächenaktiver Substanzen zeigt hier die Oberflächenspannung selbst konzentrierter Lösungen langsame Alterung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Turuizumi, A. (Nagoya Municipal Industr. Res. Inst., Rokuban-cho, Atsuta-ku, Japan). **Untersuchungen über die poröse Struktur von Aktivkohlen. 4. Adsorption von Stickstoff, Methan, Kohlendioxyd und Äthylen.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 221–224, 1959.)

Nichtpolare Gase wurden an Aktivkohlen und Molekelsieben 5 A mit bekannter Porenstruktur adsorbiert. Dabei wurden die Einflüsse der Porengrößenverteilung in den Adsorbentien auf Geschwindigkeit und Selektivität der Adsorption verfolgt. Man fand, daß bei solchen Adsorbentien, die sich nach der Art der Porengrößenverteilung als tridispers erwiesen, sich die Adsorptionsgeschwindigkeit anscheinend in drei Stufen ändert. Weiter ergab sich, daß die Adsorptionsgleichgewichte durch verschiedene physikalische Eigenschaften der Adsorbate in unterschiedlicher Weise beeinflußt werden können, daß jedoch in jedem Falle die Porengröße des Adsorbens eine wesentliche Rolle spielt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kritchevsky, D. u. *R. F. J. McCandless* (The Wistar Inst. of Anat. a. Biol., und Smith, Kline and French Labor., Philadelphia, Pa., USA). **Adsorption von Poliomyelitisvirus an Cholesterol.** (Naturwiss. **46**, 114–115, 1959.)

Unterschiedliche Ergebnisse im Vergleich zu *Younger* und *Noll* (Virology **6**, 157, 1958) könnten auf besondere Empfindlichkeit des Poliovirus in Bezug auf Dauer, Konzentration und Innigkeit der Adsorption zurückzuführen sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Gillespie, T. (Physic. Res. Lab., The Dow Chemical Company, Midland, Mich., USA). **Über das Kapillaraufsteigen der Flüssigkeit im vertikalen Filterpapierstreifen.** (J. Colloid Sci. **14**, 123–130, 1959.)

Es wird eine Theorie für das vertikale Aufsteigen der Flüssigkeit im Filterpapierstreifen, wobei man die Oberflächenrauheit berücksichtigt, entwickelt. Wenn die Schwerkraft vernachlässigt werden kann, hängt die Höhe der Flüssigkeit von der Quadratwurzel der Zeit ab. Eine gute Übereinstimmung der Theorie mit den Experimenten wurde für das Kapillaraufsteigen von Dibutylphthalat im *Whatman* No. 1-Filterpapier gefunden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

4. Kolloide Systeme

c) Aerosole und Schäume

Angelescu, E. u. *Y. Davidescu* (Akad. d. rumän. Volksrep., Centrul de Cercetari Chimice, Bukarest, Rumänien). **Verschiebung des Konzentrationsgleichgewichtes an der Oberfläche von Kolloidsystemen.** (Rev. de Chimie, Acad. de la République populaire roumaine **3**, 195–207, 1958.)

Die Fraktionierung kresolierter Seifenlösungen wurde durch pneumatische Schaumbildung erreicht. Hierbei konnte durch chemische Analyse der Kresolverteilung die Berechtigung der bei der Untersuchung der Oberflächenspannung solcher Systeme seitens der Autoren aufgestellten Theorien (vgl. Koll.-Z. **162**, 110–114; **163**, 132–136, 1959) bestätigt werden, ferner spricht die große Stabilität der p-Kresol enthaltenden Schäume für den zunehmenden Einfluß der Kresol-Isomeren in der Reihenfolge: Ortho-, Meta-, Paraverbindung. Das p-Isomer ist am ehesten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Seifenmolekeln in der Lage, wobei beständige Verbindungen entstehen, die die Oberflächenschicht stabilisieren.

Die kolloidchemische Natur stark kresolierter Systeme, wie auch von Na-Oleatlösungen, ist nur schwach ausgeprägt, da diese aus kleineren Teilchen bestehen als die übrigen untersuchten Systeme, welche deshalb rascher aus der Oberfläche herausdiffundieren und damit die Stabilität der Oberflächenschicht herabsetzen. Es wird Orientierung der Molekeln in den Schäumen vermutet, ebenso in den Oberflächenschichten der Lösungen, die infolge der Auswirkung zwischenmolekularer Kräfte stärker als monomolekular sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, P. H. (Fire Res. Station, Boreham Wood, Herts., Großbritannien). **Die Absorption von Strahlungswärme durch Feuerlöschschaum.** (J. Appl. Chem. **9**, 265–268, 1959.)

Frühere Messungen über das Widerstandsvermögen von Feuerlöschschaum gegenüber Strahlungswärme werden am Reflexionsvermögen des Schaumes diskutiert. Es gelang, durch einen einfachen Ausdruck die meisten dieser Daten zu erfassen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Mankowich, A. M. (Coating and Chemical Lab., Aberdeen Proving Ground, Md., USA). **Die Linearität der „Log. Solubilisation – Log. Konzentration" – Funktion in mizellarer Solubilisation.** (J. Colloid Sci. **14**, 131–134, 1959.)

Die mizellare Solubilisation einiger Phenylazonaphthol-Farbstoffe wurde mittels verschiedener oberflächenaktiver Substanzen bestimmt. Zwischen dem Logarithmus der Solubilisation und dem Logarithmus der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz konnte eine lineare Abhängigkeit aufgefunden werden. Ein Versuch, die Polarität der Farbstoffe mit der Steigung der Log.—Log. Linien der Substanz mit dem Ausmaß der Solubilisation in Verbindung zu bringen, blieb ohne positives Ergebnis.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Tartar, H. V. (Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Über das Molekulargewicht der Mizellen von Salzen der normalen langkettigen Paraffine in verdünnten wäßrigen Lösungen.** (J. Colloid. Sci **14**, 115–122, 1959.)

Die Molekulargewichte einiger langkettiger Paraffinsalze wurden revidiert und die neuen Werte werden mitgeteilt. Die mittels der Lichtstreuungsmessungen erhaltenen Molekulargewichte waren in allen Fällen niedriger als die früher veröffentlichten Daten. Für die Differenz werden die Verunreinigungen in den früher gebrauchten Substanzen als verantwortlich betrachtet. Die neuen Werte sind: Dodecyltrimethylammoniumbromid 12200, Natriumdodecylsulfat 11500, Natriumdecylsulfat 9300 und Natriumdodekansulfonat 12300. Ein einfaches Modell für die Mizellen der einwertigen normalen Paraffinsalze, das die Berechnung der mizellaren Molekulargewichte ermöglicht, wird vorgeschlagen. Die Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Molekulargewichte für eine Anzahl von Substanzen ist sehr gut. Die einzige Ausnahme bilden die C_{12}-Salze.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Aebi, C. M. u. *J. R. Wiebush* (Natl. Inst. Drycleaning, Silver Spring, Maryland, USA). **Die Löslichkeit des Natriumchlorids in Lösungen von Aerosol OT in organischen Lösungsmitteln in Anwesenheit von Wasser.** (J. Colloid Sci. **14**, 161–167, 1959.)

Es wurde die Löslichkeit des Natriumchlorids in Perchloräthylen und Dodekan, die verschiedene Mengen von Natriumdioctylsulfosuccinat (Aerosol OT = AOT) und Wasser enthielten, bestimmt. Die Löslichkeit nahm mit zunehmendem Wassergehalt und konstantem AOT zu, während sie bei konstantem Wassergehalt und zunehmender Konzentration von AOT abnahm. Es scheint, daß nur ein Teil des Wassers in dem System für das Auflösen von NaCl zur Verfügung steht; der Rest ist an der oberflächenaktiven Substanz gebunden und kann nicht als Lösungsmittel dienen. Es konnte weiterhin festgestellt werden, daß in dem untersuchten Konzentrationsgebiet die Mizellen mit AOT und NaCl gesättigt waren und daß die Löslichkeit des AOT im Mizellarwasser 13,7 Mole/Liter betrug.

E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

e) Gele

Arakawa, K. u. *K. Atsumi* (Fac. of Engg., Shizuoka Univ., Shizuoka, Japan). **Mechanisches Verhalten von Agar-Agar-Hydrogelen.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 133–135, 1959.)

Die Spannungsrelaxation von Agar-Agar-Hydrogelen, die Beispiele typischer thermoreversibler Gele sind, wurde bestimmt. Dabei wurden die Spannungs-Relaxationskurven bei konstantem Zug im Temperaturbereich zwischen 1° und 75° für Gele von 1,0-, 2,6- und 4,1-Gewichts-% aufgenommen. Man fand dabei, daß sich das Verhalten der Gele durch ein mechanisches Modell aus zwei parallelen *Maxwell*-Elementen wiedergeben läßt. Es gelang jedoch nicht, das direkt nach Einsetzen des Zuges beobachtbare kurzzeitige Verhalten der Gele exakt durch dieses Modell zu demonstrieren. Aus dem Modell ließ sich ableiten, daß die längere Relaxationszeit um etwa den Faktor von 10^2 bei allen Konzentrationen größer war als die kürzere. Aus dem Gesichtspunkt der Theorie über die lineare Viskoelastizität ließen sich die Verteilungsfunktionen für die Relaxationszeiten dieser Gele als thermorheologisch einfach betrachten, im Temperaturbereich von 1° bis 40°. Die Relaxationsspektren wurden aus Eichkurven berechnet. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren berechnete Aktivierungsenergie blieb konstant für jede Konzentration innerhalb dieses Temperaturbereichs. Ihre Werte waren 11, 13 und 15 kcal/Mol für die Gele der Konzentration 1,0, 2,6 bzw. 4,1%. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Bernofsky, C., J. B. Fox jr. u. *B. S. Schweigert* (Div. of Biochem. and Nutrition Amer. Meat Inst. Foundation, u. Dept. of Biochem. Univ. Chicago, Ill., USA). **Biochemie von Myoglobin. VI. Die Einflüsse von γ-Strahlung geringer Dosis auf Rinder-Myoglobin.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 9–21, 1959.)

Durch Bestrahlung wäßriger Extrakte von Rinder-Oxymyoglobin wird das Pigment zu einer Reihe von Reaktionen gezwungen, wobei Oxymyoglobin in Metmyoglobin übergeführt wird, das seinerseits in eine rote Verbindung übergeht, die gegen weitere Bestrahlung stabil bleibt. Diese rote Verbindung wurde spektralphotometrisch untersucht, wobei sich zeigte, daß sie deutlich von Oxymyoglobin und Peroxymetmyoglobin verschieden ist. In Roh-Extrakten wird die rote Verbindung bei kalter Aufbewahrung nachträglich in Oxymyoglobin überführt, während bei Raumtemperatur ein langsamer Übergang in Metmyoglobin erfolgt. Sowohl gereinigte Pigmentpräparate wie auch sorgfältig dialysierte Extrakte erfahren die Veränderungen bei der Bestrahlung, jedoch wird in diesen Fällen die durch die Bestrahlung gebildete Verbindung nach der Bestrahlung sehr schnell in Metmyoglobin umgewandelt. Es wurden eine Reihe dialysierbarer Substanzen aus den Rohextrakten gewonnen, die die rote Verbindung nach der Bestrahlung stabilisieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Erkama, J. u. *P. Suutarinen* (Inst. of Biochem., Univ. of Helsinki, Finnland). **Einige Beobachtungen über die Salze der Desoxyribonukleinsäure mit zweiwertigen Metallen hinsichtlich ihrer Aktivität gegenüber Desoxyribonuklease.** (Acta Chem. Scand. **13**, 323–328, 1959.)

Aus dem Natriumsalz von Kälberthymus-Desoxyribonukleinsäure (DNS) wurden Magnesium-, Mangan- und Zinksalze der Desoxyribonukleinsäure hergestellt und durch ihre UV-Absorptionsspektren, Viskositätsmessungen und Titrationskurven, ferner durch Stickstoff-, Phosphor- und Metallanalysen charakterisiert. Nach dem Verlauf der p_H-Titrationskurven können die zweiwertigen Metalle anscheinend mit den titrierbaren Gruppen der DNS in Wechselwirkung treten, wobei Strukturen entstehen, die inneren Komplexsalzen ähnlich sind. Desoxyribonuklease (I) der Pankreas (DNase I) zeigte ein p_H-Optimum bei 6,0 im Falle des ZnDNS und bei 6,5 für NaDNS, MgDNS und MnDNS, wenn die Untersuchung ohne Zusatz zweiwertiger Ionen durchgeführt wurde. Durch Mg-Ionen der Konzentration 0,003 mol. wurde die Hydrolysegeschwindigkeit von MgDNS und MnDNS stark erhöht, jedoch wurde der Einfluß der DNase I kaum beeinflußt, wenn ZnDNS als Substrat vorlag. Aus den Beobachtungen läßt sich schließen, daß die Komplexbildung zwischen dem Metall und dem Enzym auch für die Aktivität der DNase I notwendig sein kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frisch-Niggemeyer, W. (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA.). **Die Innenstruktur des Influenza-Virus.** (Z. Naturforsch. **13b**, 168–171, 1959.)

Ein Modell der inneren Struktur des Influenza-Virus wird auf Grund von physikalischen, chemischen und serologischen Untersuchungen entwickelt, das in Übereinstimmung mit dem elektronenmikroskopischen Bild steht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Havemann, R. u. *H. Schiller* (Physik.-chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Die Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe und Proteinkomponente im Methämoglobin. 1. Das Dissoziationsgleichgewicht des Methämoglobinfluorids.** (Z. physik. Chem. **210**, 86–96, 1959.)

Das Methämoglobinfluorid-Gleichgewicht wurde in Abhängigkeit vom p_H-Wert und von der Tempe-

ratur spektralphotometrisch untersucht, wobei zwei Verfahren zur Herstellung von Methämoglobinlösungen miteinander verglichen wurden. Man fand, daß sich die p_H-Abhängigkeit von pK nicht als ein einfaches Dissoziationsgleichgewicht beschreiben läßt, mit dem die Hydrolyse konkurriert. Die Erscheinungen lassen sich nur deuten, wenn man eine Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe und Globin annimmt. An dieser sind auch Gruppen des Globins beteiligt, die nicht unmittelbar der prosthetischen Gruppe benachbart liegen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Havemann, R. u. *H. Schiller* (Physikal.-chem. Inst. der Humboldt-Univ., Berlin). **Die Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe und Proteinkomponente im Methämoglobin. II. Das Dissoziationsgleichgewicht des Methämoglobinazids.** (Z. physik. Chem. **210**, 123–127, 1959.)

Das Methämoglobinazid-Gleichgewicht wurde bei 20° in Abhängigkeit vom p_H-Wert spektralphotometrisch untersucht. Das für diese Messungen verwendete Proteinpräparat wurde auf drei verschiedenen Wegen gewonnen. Ebenso wie beim Methämoglobinfluorid-Gleichgewicht ließ sich auch hier die p_H-Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten quantitativ nur beschreiben, wenn eine Wechselwirkung zwischen Protein und prosthetischer Gruppe angenommen wurde, die auch entferntere Teile des Globins umfaßt. Die Wechselwirkung erwies sich als unabhängig davon, ob das Eisen ionogene oder kovalente Bindungen bildet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hermans, P. H., D. Heikens u. *A. Weidinger* (Inst. for Cellulose Res., Utrecht, Niederlande). **Quantitative Untersuchung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Zellulose-Fasern. II. Streuvermögen verschiedener Zellulosefasern.** (J. Polymer Sci. **35**, 145–165, 1959.)

An Reyon- und Ramie-Fasern wurden quantitative Messungen der Röntgen-Kleinwinkelstreuung in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt unter Verwendung einer Vakuumkamera mit drei Spalten und monochromatischer Strahlung durchgeführt. In jedem Falle wurde das Streuvermögen nach der Definition von *Porod* aus dem Mittelwert des Quadrates der Schwankungen der Elektronendichte berechnet. Durch Eichung mittels Aufnahmen an kolloidalen Edelmetallsolen bekannter Zusammensetzung und definierten Streuvermögens wurde diese Größe dann in Elektroneneinheiten übergeführt. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den für das Streuvermögen von Zellulosefasern berechneten verglichen, wobei man im letzteren Falle von der Annahme eines Zweiphasensystems ausging, das aus kristallinen Zelluloseteilchen, eingebettet in einem homogenen Gemisch aus amorpher Zellulose und Wasser, besteht. Im lufttrockenen Zustande zeigten bloß einzelne Reyon-Proben ein Streuvermögen, wie es auch nach der Theorie zu erwarten war. Die meisten ergaben höhere Werte, so z. B. trockene Ramie-Faser das Sechsfache. Dies wird gedeutet durch die Gegenwart wechselnder Mengen submikroskopischer luftgefüllter Hohlräume, deren Volumenanteil bis zu 0,65% betragen kann, jedoch von Faser zu Faser verschieden ist. Diese Deutung geht von der Existenz einer bestimmten Beziehung zwischen Streuvermögen und makroskopischer Dichte der Reyonfasern aus. Daraus ergibt sich, daß die Mikrohohlräume die hauptsächlichen Streueinheiten in trockenen Fasern bilden. Die Werte für das Streuvermögen von in Wasser gequollenen Reyon- oder Ramiefasern lassen sich auf der Grundlage eines Dreiphasenmodells deuten, das folgende Phasen berücksichtigt: Kristalline Zellulose, ein homogenes Gemisch aus Zellulose und Wasser, und Wasser. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Levine, S., H. L. Griffin u. *F. R. Senti* (Northern Utilization Res. and Development Div., Agricult. Res. Serv., US. Dept. of Agricult., Peoria, Ill., USA.). **Lösungseigenschaften von Dialdehyd-Stärke.** (J. Polymer Sci. **35**, 31–42, 1959.)

Durch schwache Oxydation mit Perjodat konnte die Dispergierbarkeit von Maisstärke in Wasser bei 98° erhöht werden. Lag der Oxydationsgrad über 10%, so wurde die Maisstärke widerstandsfähiger, und durch längere Erhitzungsdauer konnten stabile Lösungen erzielt werden. Lichtstreuungs-, Sedimentations- und Viskositätsmessungen zeigten, daß der Mittelwert des Partikelgewichtes in Lösungen von perjodatoxydierten Stärken im allgemeinen mit zunehmender Oxydation und Erhitzungszeit abnahm. Die Einführung von Dialdehydgruppen in die Annydroglucose-Reste des Stärkemoleküls führte deshalb zu einer Labilisierung der Struktur gegenüber dem Abbauvermögen durch Erhitzen in Wasser. Es wurde jedoch experimentell gefunden, daß in den Lösungen oxydierter Stärken auch noch eine Aggregationsreaktion auftritt. Diese geht wahrscheinlich auf die Reaktion der Aldehydgruppen eines Moleküls mit Hydroxylgruppen benachbarter Molekeln zurück. Die Messung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung läßt vermuten, daß wahrscheinlich die Bildung hantelförmiger Teilchen durch Vernetzung nahezu kugelförmiger wesentlich für die Aggregierungsreaktion ist. Versuche an mit Perjodat oxydierter wachsähnlicher Maisstärke zeigten, daß diese Stärke in Lösung ein viel geringeres mittleres Molekulargewicht besitzt als gewöhnliche Maisstärke von vergleichbarem Oxydationsgrad. Der Unterschied geht wahrscheinlich auf den Beitrag der Amylose zur Aggregierung gewöhnlicher Oxystärke zurück. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Llopis, J. u. *A. Albert* (Instituto de Quimica Fisica «A. de G. Rocasolano», Madrid, Spanien). **Viskoelastisches Verhalten monomolekularer Schichten von Serumalbumin und γ-Globulin vom Rind.** (Anal. Soc. Esp. Fiz. Quim. B **55**, 109–118, 1959.)

Bei der Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Rinderserumalbumin-Monoschichten war ein starker Viskositätsanstieg bei abnehmender Fläche zu beobachten. Im Falle niedriger Oberflächendrucke ist das Fließen viskos. Die Flächengröße, bei der das *Newton*sche Verhalten aufhört, nimmt mit steigendem p_H-Wert des Substrats zu. Ist das Substrat alkalisch, so zeigen diese monomolekularen Schichten elastisches Verhalten sogar bei relativ geringen Drucken. Im Falle von Rinder-γ-Globulin wird beobachtet, daß der p_H-Einfluß auf die Viskoelastizität dieser monomolekularen Schichten praktisch 0 ist, denn das *Newton*sche Verhalten hört hier bei einem Wert für die Fläche auf, der praktisch unabhängig vom p_H-Wert des Substrates ist. Diese Ergebnisse werden in Beziehung gesetzt zu entsprechenden Änderungen der Ausbreitungs-Enthalpie. Dabei ließ sich bestätigen, daß bei der Oberflächendenaturierung der Proteine eine Spaltung von Wasserstoffbindungen auftreten muß. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Marcaud-Raeber, L., G. Schapira u. *J.-L. Dreyfus* (Lab. de Recherches de Biochemie Médiale, Hôpital des Enfants-Malades, 149 rue de Sèvres, Paris [15e], Frankreich). **Über ein neues myofibrilläres Protein, das Metamyosin. Nachweis und Isolierung.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 283–295, 1959.)

In Myosinpräparaten aus Muskeln von Kaninchen und Schaf-Feten konnte ein neues Muskel-Protein, das sogenannte Metamyosin, elektrophoretisch nachgewiesen werden. Man fand, daß sein Anteil mit zunehmendem Alter des Foetus abnimmt, in ausgewachsenen Tieren findet sich dieses Protein nur noch spurenweise. Seine Extraktion ist zusammen mit dem Myosin möglich, bei der Isolierung werden seine Löslichkeitseigenschaften ausgenützt. Das Präparat läßt sich nicht frei von Nukleinsäuren gewinnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marcaud-Raeber, L. (Lab. de Recherches de Biochemie Médiale, Hôpital des Enfants-Malades, 149 rue de Sèvres, Paris [15e], Frankreich). **Heterogenität des Metamyosins.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 297–313, 1959.)

Bei der Prüfung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Metamyosinpräparaten, ferner bei deren Fraktionierung durch Teilfällungen und getrennte Untersuchung der Fraktionen konnte festgestellt werden, daß dieses Protein mindestens zwei Hauptkomponenten enthält. Diese unterscheiden sich durch ihre elektrophoretische Beweglichkeit und durch ihre Löslichkeit. Beide Komponenten lassen sich in den Muskeln von Feten wie auch von Erwachsenen getrennt identifizieren; sie stehen in bestimmten Gewichtsverhältnissen zueinander, wie sich viskosimetrisch nachweisen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marcaud-Raeber, L. (Lab. de Recherches de Biochemie Médiale, Hôpital des Enfants-Malades, 149 rue de Sèvres, Paris [15e], Frankreich). **Vergleich von Metamyosin mit anderen myofibrillären Proteinen.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 315–330, 1959.)

Metamyosin wurde mit folgenden myofibrillären Proteinen verglichen: Myosin, Aktomyosin, Aktin, Tropomyosin, Kontraktin, Protein Y, D-Protein, E-Protein, Pseudoglobulin, L- und H-Meromyosin, Desaminase. Es ergab sich, daß die Eigenschaften des Metamyosins von denen der anderen Proteine deutlich verschieden sind. Besonders eingehend wurde der Vergleich mit dem Kontraktin durchgeführt, dessen Eigenschaften jenen der Desaminase der Adenylsäure nahestehen. Kontraktin ist wahrscheinlich strukturell dem Metamyosin weitgehend analog. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Michon, J. u. *R. Bourrillon* (Hôpital et École de Médecine de Tours [Indre-et-Loire], Lab. de Biochimie, Fac. de Méd., Paris, Frankreich). **Kinetische Untersuchung der Freisetzung der Zuckerkomponenten aus Glykoproteinen.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 277–282, 1959.)

Die Kinetik der Freisetzung von Zuckern aus Glykoproteinen wurde in Gegenwart von Mineralsäuren bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Hydrolysezeiten durchgeführt. Salzsäure erwies sich dabei als Hydrolysator gegenüber der Schwefelsäure überlegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Naismith, W. E. F. u. *R. K. Williams* (Imperial Chem. Industr., Ltd., Fibres Div., Dumfries, Scotland, Großbritannien). **Der Einfluß anorganischer Elektrolyte auf die Denaturierung von Arachin mit Harnstoff und Guanidiniumsalzen.** (J. Polymer Sci. **35**, 465–473, 1959.)

In der Ultrazentrifuge und durch viskosimetrische Verfahren wurde der Einfluß einer Reihe von Elektrolyten auf die Denaturierung des Arachins mit Harnstoff und Guanidiniumchlorid untersucht. Bei Anwendung von Harnstoff wurde durch sämtliche verwendeten Natriumsalze eine Verzögerung der Denaturierung erreicht. Im Falle des Guanidiniumchlorids hing jedoch Beschleunigung oder Verzögerung der Denaturierung davon ab, ob das Guanidiniumsalz mit dem Anion des angewandten Elektrolyten Arachin schneller oder langsamer als Guanidiniumchlorid denaturierte. Über den Effekt einiger anderer Guanidiniumsalze auf die Sedimentation des Arachins wird ebenfalls kurz berichtet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Naismith, W. E. (Imperial Chemical Industries, Ltd., Fibres Div., Dumfries, Scotland, Großbritannien). **Die Wirkung von Natriumsalizylat und verwandten Verbindungen auf die Proteine der Erdnuß (Arachis hypogaea).** (J. Polymer Sci. **35**, 475–487, 1959.)

Durch Viskositätsmessungen und Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit wurde die Wirkung von Natriumsalizylat auf Arachin und Conarachin II untersucht. Dabei ergaben sich deutliche Hinweise für das Auftreten von Aggregation des Proteins. Es scheint so, daß das Salizylat-Ion zunächst in die Proteinmolekel eindringt und dabei eine Veränderung der inneren Bindungen bewirkt, die zu einer Auflockerung des Moleküls führt. Dadurch werden wesentlich mehr aktive Gruppen freigemacht, die dann zur Reaktion mit den aktiven Gruppen anderer Molekeln in der Lage sind. Bei niedrigeren p_H-Werten (etwa 6 bis 7) war der Einfluß des Salizylat-Ions deutlicher, vorausgesetzt, daß die Ionenstärken ziemlich hoch waren (etwa 1,0). Im Falle des Conarachin II waren die Effekte beträchtlich größer, was dafür spricht, daß die Arachinmolekel stärkere innere Bindungen besitzt. Weiter wurde der Einfluß einer Anzahl anderer Natriumsalze organischer Säuren auf Conarachin II untersucht. Es scheint so, daß die Wirkung jedes organischen Anions ebenso vom unpolaren Anteil der Molekel wie von den polaren Gruppen abhängt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Richard, A. J. u. *G. Kegeles* (Dept. of Chem., Clark Univ., Worcester, Mass., USA.). **Makromolekulare Abbauprodukte von Rinderserumalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 125–133, 1959.)

Chymotrypsin, Rinderserumalbumin sowie dialysierte Chymotrypsin- und Salzsäurehydrolysate von Rinderserumalbumin wurden an Diäthylaminoäthylzellulose chromatographiert und die eluierten Fraktionen mittels eines registrierenden Interferometers untersucht. Im Falle der Chymotrypsin-Hydrolysate wurden die in 1,2 ml Abständen gesammelten Fraktionen in der Ultrazentrifuge Molekulargewichtsbestimmungen nach dem *Archibald*-Verfahren unterworfen. Ebenso wurden diese Hydrolysate elektrophoretisch untersucht. Aus den Ergebnissen der chromatographischen und der Bestimmungen in der Ultrazentrifuge konnten die Molekulargewichtsverteilungskurven für die dialysierten Hydrolysate konstruiert werden. Es zeigte

sich, daß die Hydrolyse von Rinderserumalbumin durch Chymotrypsin während 24 Stunden bei 37° zum makromolekularen Produkt führt, in dem zu etwa 10% ein Peptid vom Molekulargewicht 19000 auftritt. Auch konnten kleine Anteile an Substanzen mit höheren Molekulargewichten als dem des nativen Albumins nachgewiesen werden, während die Hauptmenge des Hydrolysats das Molekulargewicht des Albumins zeigte. Auch durch die Elektrophorese ließen sich zwei Hauptkomponenten nachweisen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Philippot, J. u. *B. Magnan de Bornier* (Lab. de Physique Biol. de la Fac. de Méd., Montpellier, Frankreich). **Ferritin und Apoferritin. 4. Aussalzung durch Ammoniumsulfat und Neuverteilung des Eisens in Ferritin.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 119–126, 1959.)

Bei der Aussalzung von Ferritin durch Ammoniumsulfat ergab sich, daß dieses Heteroprotein bei der Isolierung aus Pferdemilz nicht homogen ist, sondern zwei Fraktionen enthält. Über die Ermittlung des Eisengehaltes wurde festgestellt, daß die Fraktion I, die am leichtesten fällbar ist, aus einem chemisch homogenen Ferritin besteht und mit Eisen gesättigt ist. Die Fraktion II ist chemisch heterogen und enthält Molekel mit einem ständig wechselnden Fe/N-Quotienten (von 0 bis 2,5). Daraus zeigt sich, daß die Gegenwart von Eisen innerhalb des Ferritinmoleküls ein Grund chemischer Instabilität sein kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scheler, W. (Inst. f. Medizin u. Biologie der Deutschen Akad. d. Wiss., Arbeitsber. Pharmakologie, Berlin-Buch). **Zur Komplexaffinität der Hämoglobine.** (Z. physik. Chem. **210**, 61–71, 1959.)

Die Gleichgewichtskonstanten der wichtigsten Verbindungen von Pferde-metmyoglobin und der Methämoglobine verschiedener Tierarten werden angegeben. Die Bindung von Partnern an das dreiwertige Eisen des Methämoglobins wird auf elektrostatische Phänomene zurückgeführt. Hierbei ist ein wichtiger Faktor für die Ligandenbindung durch die sterischen Verhältnisse des Eiweißes in der Umgebung der prosthetischen Gruppe gegeben. Es wird vermutet, daß bei den untersuchten Hämoglobinen die prosthetischen Gruppen nicht frei zugänglich an der Oberfläche des Proteins angeordnet sind, sondern im Protein eingebettet liegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schilling, K. u. *H. Waldmann-Meyer* (Biolog. Inst., Carlsberg Foundation, København, Dänemark). **Bestimmung der Beweglichkeit der freien Proteine durch Papierelektrophorese unter Verdampfung. I. Bestimmung des Pufferflusses als Folge von Verdampfung und Elektroosmose.** (Acta Chem. Scand. **13**, 1–12, 1959.)

Die Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit von Proteinen bei Papierelektrophorese wurde untersucht. Dazu wurde eine Gleichung abgeleitet, die die Verdampfung des Lösungsmittels und die Elektroosmose erfaßt. Als wesentliche Voraussetzung wird die Konstanz des elektrischen Stromes während des Versuchs betrachtet. Bei der Berechnung der elektrophoretischen Beweglichkeit kann auf die Bestimmung von Verdampfung und Elektroosmose verzichtet werden, weil man eine Korrektur für beide Größen bereits dann erhält, wenn eine bestimmte Menge einer ungeladenen Substanz mit der Analysenprobe läuft. Die Gleichung wurde bei einer Versuchsreihe geprüft, bei der Strom und Konzentration systematisch variiert wurden. Dabei konnte bestätigt werden, daß die Wanderung der Substanz in einer Zone steigender, aber gleichförmiger Salzkonzentration stattfindet. Das Problem der Verdampfung bei Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit im Papierstreifen wird diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, daß die Versuche dann erfolgreich sind, wenn man bei konstantem Strom arbeitet, statt bei konstanter Spannung, wie man bisher als notwendig betrachtete.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schumaker, V. N. (Dept. of Biochem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA.). **Physikalisch-chemische Untersuchung der Desoxyribonukleinsäure aus Kälberthymus.** (J. Franklin Inst. **266**, 233–239, 1958.)

Durch Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Sedimentationskonstanten und Viskositätszahlen in zehn, durch präparative Zentrifugierung erhaltenen verschiedenen Fraktionen eines Präparates von Desoxyribonukleinsäure (DNS) aus Kälberthymus ergab sich, daß die Polydispersität hinsichtlich der Sedimentationskonstantenwerte mehr eine Folge der Polydispersität des Molekulargewichtes als solcher der Gestaltsfaktoren ist. Man fand weiter, daß die Molekulargewichtsverteilung von Werten zwischen $0{,}5\times10^6$ bis 25×10^6 reicht. Die Ergebnisse einer Untersuchung der Kinetik des enzymatischen Abbaues der DNS durch Viskositätsmessungen sprechen für das Vorliegen einer kontinuierlichen zweisträngigen Taustruktur des DNS-Moleküls in Lösung. Die Zeitabhängigkeit der Molekulargewichtsänderung in NaCl-Lösung beim mehrstündigen Erhitzen bei 100° läßt vermuten, daß die Stabilität der Molekülgestalt durch vielfache H-Brücken zwischen den beiden Ketten des Moleküls bedingt ist. Da durch Erhitzung der DNS in saurer oder neutraler Lösung die Purine Adenin und Guanin in Freiheit gesetzt werden, wird angenommen, daß die dabei eintretenden Änderungen des Molekulargewichts der DNS primär auf die Spaltung von 3′,5′-Phosphatdiesterbindungen zurückzuführen sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Strohmaier, K. u. *M. Mussgay* (Bundesforsch.-Anst. f. Viruskrankh. der Tiere, Tübingen a. N.). **Bestimmung der Sedimentationskonstante eines infektiösen Prinzips mit Nukleinsäurecharakter aus dem Virus der Maul- und Klauenseuche mit Hilfe der Gradienten-Zentrifugation.** (Z. Naturforsch. **14b**, 171–178, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur Absolutbestimmung der Sedimentationskonstanten bei einer Gradienten-Zentrifugation. Die Berechnungsformeln werden angegeben. Ferner wird am Beispiele eines Gradienten von D_2O-H_2O-Gemischen gezeigt, daß die Funktion des Dichtegradienten ermittelt und berechnet werden kann. Durch Anwendung dieser Methode gelang es, die Sedimentationskonstante des infektiösen Prinzips mit Nukleinsäurecharakter aus dem Virus der Maul- und Klauenseuche zu bestimmen. Ihr Wert beträgt 37 *S*. Wird die Gültigkeit der von *Gierer* abgeleiteten Beziehung vorausgesetzt, so entspricht dieser Wert einem Molekulargewicht von $3{,}1\times10^6$. Die sich daraus ergebenden weiteren Konstanten für das infektiöse Prinzip von Nukleinsäurecharakter und für den Virus der Maul- und Klauenseuche werden berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Waldmann-Meyer, H. u. *K. Schilling* (Biol. Inst., Carlsberg Foundation, Købnhavn, Dänemark). **Bestimmung der Beweglichkeiten freier Proteine durch Papierelektrophorese mit Verdampfung. II. Ermittlung von Temperatur- und Konzentrationsanstieg, Einfluß des Trägermediums und Messung der Beweglichkeiten von Serumproteinen.** (Acta Chem. Scand. **13**. 13–28, 1959.)

Nach der Untersuchung des kombinierten Effektes von Verdampfung und Elektroosmose mittels einer ungeladenen Substanz wurde die Endgleichung zur Berechnung der Beweglichkeiten in freier Lösung durch Einführung eines Korrekturgliedes für den Einfluß des Trägermediums gewonnen. Bei den Elektrophoreseversuchen konnte auch die Proteinadsorption ermittelt werden. Für ihre Bestimmung ist das Vorliegen von Verdampfung notwendig. Im Gegensatz zu γ-Globulin wurde Serumalbumin nicht vom benutzten Trägermedium adsorbiert. Die Zunahme der Weglänge als Folge der Papierstruktur wurde mittels des Leitfähigkeitsverhältnisses zwischen Papier und Puffer berechnet, es ergab sich, daß es sich hierbei um eine Papierkonstante handelt. Die schließliche gleichförmige Salzkonzentration in der Wanderungszone wurde über die Wanderung einer ungeladenen Substanz bzw. durch den Spannungsabfall ermittelt. Der Temperaturanstieg auf dem Streifen wurde durch Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Zeitabständen bestimmt und scheint eine Funktion der aufgenommenen elektrischen Leistung zu sein. Man ließ 42 verschiedene Proben von menschlichem Serumalbumin und γ-Globulin in Natriumacetat- und Barbituratpuffer der Ionenstärke 0,1 im p_H-Bereich von 4,5 bis 8,8 wandern und berechnete die Beweglichkeiten der freien Proteine unter Benützung der abgeleiteten Gleichung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meedom, B. (Carlsberg Lab. Chem. Dept. Kopenhagen, Dänemark). **Über die Existenz einer endständigen Carboxylgruppe in α-Chymotrypsinogen.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 260–261, 1959.)

Es ist bekannt, daß bei der enzymatischen Verdauung von α-Chymotrypsinogen durch Carboxypeptidase und bei der Hydrazinolyse keine endständigen Carboxylgruppen gefunden werden. Erst nach Zerstörung der Tertiär- und Sekundärstruktur des Proteins durch Oxydation mit Perameisensäure, durch Reaktion mit Ameisensäure und durch Einwirkung von Harnstoff konnte das Auftreten einer freien Carboxylgruppe beobachtet werden. Hieraus wird geschlossen, daß möglicherweise zunächst eine kovalente Bindung gelöst werden muß; indessen dürfte es sich nicht um eine Peptidbindung handeln, da keine neugebildete Aminogruppe nachgewiesen werden konnte. Als Träger der derart maskierten Carboxylgruppe im α-Chymotrypsinogenmolekül wird Asparaginsäure angegeben. *G. Rümmler* (Frankfurt a. M.)

Ant-Wuorinen, O. u. *A. Visapää* (State Inst. for Technic. Res., Helsinki, Finnland). **Das Donnan-Gleichgewicht und die Haftung von Säure an Zellulose-Fasern.** (Makromol. Chem. **29**, 1–22, 1959.)

Es wurde bisher angenommen, daß sich in dem System verdünnte Säure-Zellulosefaser ein *Donnan*-Gleichgewicht einstellt, welches besagt, daß sich innerhalb und außerhalb der Faser eine andere Elektrolytkonzentration ausbildet. Dies würde die Anwesenheit einer semipermeablen Membran voraussetzen. In dieser Arbeit ist es gelungen, mittels titrimetrischer und photometrischer Methoden von hoher Genauigkeit den experimentellen Nachweis zu erbringen, daß eine verdünnte Säurelösung, in welche Zellulosefasern tauchen, im Innern der Faser und außerhalb die gleiche Konzentration aufweist. Es wurde ferner festgestellt, daß die Zellulosefaser äußerst hartnäckig Säurereste zurückhält. Die Anwesenheit eines Salzes hat keinen Einfluß auf die Menge der zurückgehaltenen Säure. Diese Ergebnisse sprechen gegen die Ausbildung eines *Donnan*-Gleichgewichtes. Dies wird dadurch erklärt, daß sich die Carboxylgruppen der Zellulose auch in sehr verdünnten Säurelösungen im undissoziierten Zustand befinden.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Bowness, J. M. (Biophys. Res. Lab., Eye and Ear Hosp. und Univ. of Pittsburgh School of Med., Pittsburgh, Pa., USA.). **Reinigung von Rhodopsin unter Verwendung von Säulen mit Calciumtriphosphat.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 305–310, 1959.)

Wäßrige Digitonin- und Cetyl-trimethylammoniumbromid-Extrakte der Retinastäbchen von Rindern wurden durch Verwendung von Säulen mit Calciumphosphatgel und einer 1:1-Mischung von Calciumtriphosphat und Celite fraktioniert. Die besten Fraktionen, die durch Extraktion mit Digitoninlösungen in Phosphatpuffer erhalten wurden, zeigten Extinktionsverhältnisse der Extinktion bei 278 mμ zu der bei 498 mμ (E 278/498) von 1,86 bis 2,17. Werte für E 400/498 lagen im Bereich von 0,20 bis 0,27 und Werte für mg N/E 498 im Bereich von 0,142 bis 0,152.

Extraktion und Elution mit Cetyl-trimethylammoniumbromidlösung ergab keine Fraktionen mit Extinktionsverhältnissen, die an diejenigen der Digitoninmethode heranreichten.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Charlwood, P. A. (Nat. Inst. of Med. Res., The Ridgeway, Mill Hill, London, Großbritannien). **Molekulargewichte von Ratten-, Kaninchen- und Meerschweinchen-Serumalbuminen.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 283–284, 1959.)

Es wurden Molekulargewichtsbestimmungen an Serumalbuminen von Ratte, Kaninchen und Meerschweinchen mit Hilfe der Ultrazentrifugenmethode nach *Archibald* vorgenommen. Die Präparate waren nach verschiedenen Verfahren isoliert und elektrophoretisch auf Reinheit und Einheitlichkeit untersucht worden. Während das Molekulargewicht der Serumalbumine von Ratte und Kaninchen bei 69000 bzw. 67000 liegt, besitzt das Meerschweinchen-Serumalbumin einen deutlich kleineren Wert von etwa 62000. Es zeigt außerdem Abweichungen in der p_H-Abhängigkeit des elektrophoretischen Verhaltens, woraus auf strukturelle Verschiedenheit von den anderen Serumalbuminen geschlossen wird. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Davies, H. G. (Med. Res. Council., Biophys. Res. Unit, King's Coll., London, Großbritannien). **Zelleninterferometrie und spezifisches Brechungsinkrement kristalliner Proteine. I. β-Lactoglobulin.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 228–232, 1959.)

Die Brechungsindices orthorhombischer und monokliner Kristalle von β-Lactoglobulin wurden durch mikroskopische Interferometrie gemessen und zu 1,4536 $\pm$ 0,0015 bzw. 1,4765 $\pm$ 0,0015 bestimmt. Die Werte gelten für eine besondere Orientierung des lichtelektrischen Vektors zu den Kristallachsen. Durch Kombination dieser Werte

mit Daten für das Trockengewicht des Proteins pro Volumeneinheit des Kristalls wurden die spezifischen Brechungsinkremente orthorhombischer und monokliner Kristalle zu 0,00196 ± 0,00003 und 0,00191 ± 0,00002 berechnet. Die Werte sind in befriedigender Übereinstimmung mit den für verdünnte Lösungen von β-Lactoglobulin gefundenen von 0,00182. Diese Folgerung ändert sich auch dann nicht, wenn die ebenfalls gemessene Doppelbrechung der Kristalle in Zweifel gezogen wird. Beide Kristalltypen ähneln im Verhalten uniaxialen Kristallen mit Doppelbrechungswerten von 0,00086 ± 0,00003 und etwa 0,0036 für orthorhombische bzw. monokline Kristalle.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Fine, J. M. u. *J. Loeb* (Centre Nat. des Transfusion sanguine, Paris, Frankreich). **Immunoelektrophoretische Untersuchung der Proteinfraktionen des menschlichen Serums, die durch Elektrophorese auf Stärkegel getrennt wurden.** (Experientia **15**, 59–61, 1959.)

Die Bestandteile des menschlichen Serums, die durch Stärke-Elektrophorese getrennt wurden, wurden eluiert und durch Lyophilisierung konzentriert. Durch immunoelektrophoretische Untersuchung des Materials konnte gezeigt werden, daß bestimmte Fraktionen immunologisch heterogen sind. Von den Autoren wird darauf hingewiesen, daß dieses immunologische Kriterium vor der Anwendung einer eluierten Fraktion, auch wenn diese elektrophoretisch homogen erscheine, überprüft werden soll. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Folk, J. E., J. A. Gladner u. *K. Laki* (Nat. Inst. of Health, U. S. Public Health Service, Bethesda, Md., USA). **Die thrombininduzierte Bildung von Co-Fibrin. II. Vorläufige Ergebnisse der Untersuchung der Aminosäurensequenz der Peptide A und B.** (J. Biol. Chem. **234**, 67–70, 1959.)

Partielle Aminosäurensequenzen der Peptide A und B des Co-Fibrins werden aus den Daten aufgestellt, die durch den Abbau der Peptide mit Trypsin und Chymotrypsin und durch Endgruppenanalyse der Peptide und Peptidfragmente erhalten wurden.

Die möglichen Beziehungen zwischen der Peptidstruktur und der Thrombinspezifität sowie der Fibrinogenaggregation werden erörtert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Gladner, J. A., J. E. Folk, K. Laki u. *W. R. Carroll* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases und Nat. Inst. of Dental Res., Nat. Inst. of Health, U. S. Public Health Serv., Bethesda, Md., USA). **Thrombininduzierte Bildung von Co-Fibrin. I. Isolierung, Reinigung und Charakterisierung von Co-Fibrin.** (J. Biol. Chem. **234**, 62-66, 1959.)

Die durch Thrombin katalysierte Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin wird von dem Freiwerden eines nichtproteinartigen, Stickstoff enthaltenden Materials begleitet, des „Co-Fibrins", das hauptsächlich aus zwei sauren Peptiden, A und B, besteht. Die Fraktionen wurden getrennt und auf Zelluloseadsorbentien gereinigt. Ihre Charakterisierung erfolgte durch chemische und physikalische Methoden. Das Peptid A besitzt ein Molekulargewicht von 1900, das M. G. des Peptids B beträgt 2400.

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Thrombin und Fibrinogen wird auf molekularer Grundlage diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Götz, H. u. *F. Scheiffarth* (Med. Univ.-Klinik, Erlangen). **Zur Frage der Darstellbarkeit von Fibrinogen aus menschlichem Plasma mit Hilfe der Immuno-Elektrophorese nach Grabar.** (Z. Naturforsch. **14b**, 37–41, 1959.)

Es wurde der Nachweis erbracht, daß man Fibrinogen mit Hilfe der Immuno-Elektrophorese im Gelmilieu aus dem Serum darstellen kann. An einem Untersuchungsmaterial von 16 Plasmen und Seren, davon 10 von Gesunden und 6 von Kranken mit erhöhtem Fibrinogengehalt, wurde gefunden, daß sich das Fibrinogen bei der Agar-Elektrophorese als einheitliche Fraktion im Bereich der Auftragsstelle findet und sich gegenüber benachbarten Fraktionen wie α- und β-Globulinen eindeutig abgrenzen läßt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Goodman, D. S. u. *E. Shafrir* (Lab. of Cellular Physiol. and Metabolism, Nat. Heart Inst., Nat. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Die Wechselwirkung von menschlichem Lipoprotein geringer Dichte mit den Anionen langkettiger Fettsäuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 364–370, 1959.)

Die Wechselwirkung von menschlichem Lipoprotein geringer Dichte mit den Anionen von fünf langkettigen Fettsäuren wurde durch Messung der Verteilung von verschiedenen Mengen jeder Fettsäure zwischen menschlichem Serumalbumin und dem Lipoprotein untersucht. Zwei Lipoproteinfraktionen mit einer Dichte unterhalb von 1,019 bzw. zwischen 1,019 und 1,063 wurden der näheren Untersuchung unterworfen; als Fettsäuren wurden Laurin-, Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure verwendet. Die Versuche wurden in Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}45$, Ionenstärke 0,16, bei 23° ausgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah durch Aufstellung von zwei Klassen von Bindungspunkten für jede Proteinfraktion, deren scheinbare Assoziationskonstanten bestimmt wurden. Die erste Klasse besteht aus nur vier Bindungspunkten, die zweite umfaßt 150. Die fünf Fettsäuren wurden in Bezug auf die Absolutwerte der Assoziationskonstanten und die relative Festigkeit ihrer Bindung an das Lipoprotein verglichen. Das Verhalten der beiden Lipoproteinfraktionen weist keine qualitativen Unterschiede auf, das Protein niederer Dichte zeigt lediglich eine etwas festere Bindung der Fettsäure. Bei zunehmender Ionenstärke wird mehr Fettsäure vom Lipoprotein gebunden. Die Bedeutung der Assoziation für den Stoffwechsel des Lipoproteins wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Harrington, W. F., P. H. von Hippel u. *E. Mihalyi* (Nat. Heart Inst., Nat. Inst. of Health und Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., USA.). **Proteolytische Enzyme als Nachweismittel für die Sekundärstruktur fibrillärer Proteine.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 303–304, 1959.)

Aus kinetischen Untersuchungen der Spaltung von Peptidbindungen an Ichthyocol-Kollagen und Myosin mit Hilfe von Enzymen (Kollagenase und Trypsin) wird gefolgert, daß diese Enzyme gleichzeitig „geordnete" und „ungeordnete" Bereiche der Substrate angreifen, wobei die Spaltungsreaktion im amorphen, „ungeordneten" Bereich 10mal so schnell verläuft wie im kristallinen, der gefaltet bzw. „geordnet" ist. Aktivierungsenergien der verschiedenen Reaktionen werden mitgeteilt und mit Werten aus der Literatur verglichen. Die An-

wendung proteolytischer Enzyme als Indikatoren für den Anteil des kristallinen, gefalteten Bereichs in einem Protein wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hofstee, B. H. J. (Palo Alto Med. Res. Foundat., Palo Alto, Cal., USA.). **Kinetische Untersuchungen von Chymotrypsinspaltungen einer homologen Reihe von n-Fettsäureestern.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 182–188, 1959.)

Die Chymotrypsinhydrolyse von n-Fettsäureestern der ortho- und meta-Hydroxybenzoesäuren bei p_H-Werten von 6,8 bis 8,3, bei denen diese Verbindungen löslich und vollständig ionisiert sind, wurde untersucht. Auf Grund der Acylierungs- und Desacylierungsreaktion konnte gezeigt werden, daß die Hydrolyse durch den Ausdruck $E + S \overset{k_1}{\underset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E +$ Substanzen beschrieben werden kann, wo ES den „*Michaelis*"-Komplex und k_2 die Acylierungskonstante des Enzyms, die für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, bedeuten.

Aus dem p_H-Einfluß geht hervor, daß der pK_H-Wert von ES bedeutend höher ist als der des freien Enzyms. Die Konstante k_2 steigt exponentiell mit der Acyl-C-Kettenlänge des Substrats bis zu C_7 an und fällt bei längeren Ketten stark ab.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Locker, R. H. (Meat Ind. Res. Inst. of New Zealand, Wellington, New Zealand). **Weitere Untersuchungen der Hitzekoagulation des Myosins.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 189–193, 1959.)

Frühere Untersuchungen über die Hitzekoagulation des Myosins wurden fortgesetzt. Durch eine Kombination von sukzessiver Hitzekoagulation und dem Einfluß von Polyphosphaten wurden Präparate von sehr hoher Adenyldesaminase-Aktivität gewonnen. Die Konzentration der Nukleinsäure in den Fraktionen, die die Hitzekoagulation überstehen, wird demonstriert, besonders in den Fällen höchster enzymatischer Aktivität. Die Verwandtschaft dieser Fraktionen mit der Struktur des Myosins und den von anderen Autoren beschriebenen Untereinheiten wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Manning, D. T. u. *C. Niemann* (Gates and Crellin Labs. of Chem., Calif. Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Die Wechselwirkung von α-Chymotrypsin mit α-N-Carbäthoxy-D- und -L-tyrosinmethylamid.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 747 bis 749, 1959.)

Es wird gezeigt, daß die durch α-Chymotrypsin katalysierte Hydrolyse von Acetyl-L-tyrosinhydroxamid in wäßrigen Lösungen, die 0,27 m Tris-Puffer enthalten, bei 25° und $p_H = 7{,}6$ sowohl von α-N-Carbäthoxy-D- wie von -L-tyrosinamid gehemmt wird und daß die K_I-Werte denen von K_I und K_S, die für α-N-Carbäthoxy-D- und -L-tyrosinamid erhalten wurden, vergleichbar sind. Die Ergebnisse werden als neuer Beweis für die Auffassung angesehen, daß für das System α-Chymotrypsin-α-N-Carbäthoxy-L-tyrosinamid die Beziehung $K_S = k_2/k_1$ gilt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

McKinney, L. L. u. *E. H. Uhing* (Northern Utilizat. Res. and Developm. Div., Agricultural Res. Service, U. S. Dept. of Agricult., Peoria, Ill., USA). **Carboxymethyliertes Sojabohnenprotein.** (J. Amer. Oil. Chem. Soc. **36**, 49–51, 1959.)

Die Reaktion von Sojabohnenprotein in alkalischer wäßriger Lösung vom p_H 10 bis 11 mit Natriumchloroacetat geht bei Temperaturen zwischen 50° und 70° leicht vor sich und liefert ein Proteinderivat, das 7 bis 9% Carboxymethylgruppen enthält. Durch Bestimmung des Molekulargewichts mit der Ultrazentrifuge wurde gefunden, daß das bei 50° gebildete Derivat keine Änderung des Molekulargewichts gegenüber dem ursprünglichen Protein aufweist, während das bei 70° gebildete Derivat ein kleineres Molekulargewicht besitzt. Die Reaktion mit Natriumchloroacetat verschiebt den p_H-Wert der geringsten Löslichkeit von 4,5 nach 3,1 und erzeugt ein in neutraler Lösung besser lösliches Derivat, das außerdem geringe Zersetzungsneigung zeigt und bei Formaldehydzusatz kein Gel bildet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

McLaren, A. D. u. *W. N. Takahashi* (Depts. of Soils and Plant Nutrition and of Plant Pathol., Univ. of Calif., Berkeley, Cal., USA). **Lichtstreuung am Tabakmosaikvirus und am X-Protein infizierter Tabakpflanzen.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 555–557, 1959.)

Die UV-Spektren von Tabakmosaikvirus, von monomerem und polymerisiertem X-Protein des TMV und von Ribonukleinsäure wurden aufgenommen. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ging hervor, daß das X-Protein unter den angewandten Bedingungen nur zu wenigen Prozent bis zur Länge des TMV polymerisiert war, mit Hilfe von Lichtstreuungsdaten konnte jedoch die Trübung eines monodispersen Systems von Teilchen der TMV-Länge berechnet werden. Kombination der UV-Spektren von RNS und polymerisiertem X-Protein sowie die Berechnung aus den Lichtstreuungsdaten führen zu Spektren, die dem des TMV sehr ähnlich sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Narahara, H. T. u. *R. H. Williams* (Dept. of Med., Univ. of Washington School of Med., Seattle, Wash., USA). **Reduktion des Insulins durch Extrakte aus Rattenleber.** (J. Biol. Chem. **234**, 71–77, 1959.)

Es konnte gezeigt werden, daß die Reduktion des Insulins durch Gluthation (GSH) bei Zusatz zweier verschiedener Enzymsysteme der Rattenleber beschleunigt werden kann. Eins von diesen ist das oxydierte Glutathionreduktase-System, das mit Triphosphopyridinnukleotid (TPN) verknüpft ist. Es reagiert nicht mit dem Insulin selbst, sondern regeneriert GSH, das vom Insulin oxydiert wurde. Das andere Enzymsystem erfordert kein TPN und scheint direkt auf das Insulin einzuwirken. Die erhaltenen Ergebnisse machen eine der in Betracht gezogenen Hypothesen am wahrscheinlichsten, nach der das zweite Enzymsystem den Übergang des Wasserstoffs vom GSH zum Insulin katalysieren soll.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Narita, K. (Virus Lab., Univ. of Cal., Berkeley, Cal., USA). **Isolierung von Acetylpeptid aus dem Protein des Gurkenvirus 4.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 372–377, 1959.)

Beim Abbau des Proteins des Gurkenvirus 4 durch Pepsin konnten drei Ninhydrin-negative, saure Peptide, Ala(Tyr,AspNH_2), (Ala,Tyr,Asp, Pro)Ileu.Thr und (Ala,Tyr,Asp)Pro.Ileu.Thr.Ser, mit Hilfe einer Ionenaustauschersäule isoliert werden. Ein weiteres saures Peptid wurde durch Chymotrypsin-Abbau erhalten und seine Amino-

säuresequenz als N-Acetyl.Ala.Tyr bestimmt. Die Struktur dieses Acetyl-dipeptids wurde durch Vergleich mit synthetischem Material bestätigt. Durch Kombination der Strukturen dieser vier Peptide ist es möglich, die Reihenfolge der Aminosäuren für das längste, ein Heptapeptid, anzugeben: Acetyl. Ala. Tyr.AspNH_2.Pro.Ileu.Thr.Ser. Die Acetylpeptide leiten sich wahrscheinlich von der Aminoendgruppe der Polypeptidkette her, da bisher noch keine aminoendständige Gruppe im Protein des Gurkenvirus 4 gefunden wurde.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Peacock, N. (Textile Phys. Lab., Univ. of Leeds, Großbritannien). **Die Quer-β-Modifikation des Wollkeratins.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 220–227, 1959.)

Die beste Methode zur Herstellung der Quer-β-Modifikation des Wollkeratins besteht in der Behandlung mit einer Harnstoff-Reduktionsmittel-Lösung bei $p_H = 6{,}4$ bis 8 und 40° mit anschließender Streckung. Einige α-Formen bleiben zurück. Durch Behandlung mit Harnstoff-Reduktionsmittel bei $p_H = 6$ und darunter sowie durch Eintauchen in kochendes Wasser bei $p_H = 6{,}4$ bis 8 vorbehandelte Fasern zeigen zusätzlich zu Quer-β- einige Parallel-β-Modifikationsanteile.

Die axiale Wiederholungseinheit der Quer-β-Modifikation beträgt 4,17 Å, was als Abstand zwischen Polypeptidketten, die durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind, angenommen wird. Die 4,17-Wiederholung liegt scharf bei dem angegebenen Wert, woraus hervorgeht, daß die Ketten alle in Richtung der Faserachse laufen und gefaltet oder verknäuelt sein müssen, möglicherweise in einer Form, die der α-Konfiguration ähnelt. Einige Modelle werden betrachtet und diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schrohenloher, R. E., J. D. Ogle u. *M. A. Logan* (Dept. of Biolog. Chem., Coll. of Med., Univ. of Cincinnati, O., USA). **Zwei Tripeptide beim enzymatischen Abbau des Kollagens.** (J. Biol. Chem., **234**, 58–61, 1959.)

Zwei Tripeptide, die als Glycylprolylalanin und Glycylprolylhydroxyprolin identifiziert werden konnten, wurden aus den Produkten eines enzymatischen Abbaus des Kollagens isoliert. Die beiden Peptide besitzen zusammen etwa 10% des Stickstoffgehalts, 23% des Gehalts an Alanin, 14% des Glycingehalts, 23% des Hydroxyprolingehalts und 40% des Prolingehalts vom Kollagen.

Im experimentellen Teil wird eine einfache, teils auf dem Ausschluß von Ionen beruhende Säulenmethode zur Entsalzung der Peptid- und Aminosäurelösungen beschrieben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Staehelin, M. (Virus Lab., Univ. of Cal., Berkeley, Cal., USA). **Inaktivierung von Virusnukleinsäure mit Glyoxalderivaten.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 448–454, 1959.)

Glyoxal und Kethoxal (β-Äthoxy-α-keto-butyraldehyd) inaktivieren sowohl Tabakmosaikvirus wie dessen isolierte Nukleinsäure, wobei die freie Nukleinsäure schon bei bedeutend geringeren Ketoaldehydkonzentrationen inaktiviert wird. Beim Vergleich dieser Inaktivierung mit der durch Formaldehyd erzielten ergibt sich, daß auch beim unbeschädigten Virus die Inaktivierung durch Reaktion des Aldehyds mit der *Nukleinsäure* zustande kommt.

Es konnte spektralphotometrisch gezeigt werden, daß Glyoxal und seine Derivate sehr schnell mit Guaninderivaten reagieren. Die Eigenschaften der Reaktionsprodukte von Kethoxal mit Guanosin und Isocytosin werden beschrieben, der Ablauf der chemischen Reaktionen wird diskutiert.

Verschiedene Glyoxalderivate, die als aktive Antivirus-Agentien bekannt sind, rufen ähnliche Änderungen im Guanylsäurespektrum hervor, während inaktive Derivate diese Erscheinungen nicht zeigen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. u. *R. F. Beers*, jr. (Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., USA). **Polynukleotide. VI. Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die strukturelle Veränderung von Polyriboadenylsäure bei sauren p_H-Werten.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 166–176, 1959.)

Polyriboadenylsäure erleidet eine deutliche strukturelle Veränderung bei p_H-Werten in der Nähe von $p_H = 6$. Dies kann durch spektralphotometrische und Lichtstreuungsmethoden sowie durch Wasserstoffionentitration verfolgt werden. Eine Zunahme der Ionenstärke dehnt den Veränderungsbereich weiter nach stärker sauren p_H-Werten hin aus und beschleunigt außerdem die Veränderungsgeschwindigkeit bei einem gegebenen p_H-Wert.

Die Aggregation der sauren, stabilen Form wird durch zunehmende Ionenstärke oder Polymerenkonzentration begünstigt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Williams, E. J. u. *J. F. Foster* (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Eine Untersuchung des Rinderserumalbumins durch Differential-Ultraviolettspektroskopie.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 865–870. 1959.)

Rinderserumalbumin besitzt ein p_H-abhängiges Differentialabsorptionsspektrum im Ultravioletten mit einem Maximum bei 287 mμ und einem zweiten bei 280 mμ. Das Spektrum ähnelt also sehr den bekannten Spektren vieler Proteine und zeigt auch die entsprechenden Änderungen im Ausmaß der Wasserstoffbrückenbindungen der Tyrosinreste an. Die Größe des Differentialextinktionskoeffizienten (ΔE) bei 287 mμ wurde systematisch als eine Funktion des p_H-Wertes in 0,02 und 0,1 m Chloridlösung, einmal in Wasser, ein anderes Mal in 2 m Harnstofflösung, dann in 0,02 m Chlorid-, 4 m Harnstofflösung und schließlich in 0,02 m Thiocyanatlösung untersucht. Die Hauptänderungen des Spektrums treten unterhalb des isoionischen Punktes im Carboxyltitrationsbereich auf. Aus den Untersuchungsergebnissen wird geschlossen, daß die Veränderungen des Spektrums des Serumalbumins unter den Versuchsbedingungen von allgemeinen Änderungen der Molekülstruktur in dem genannten p_H-Bereich herrühren, vielleicht von Verschiebungen der Tyrosin-Wasserstoffbrückenbindungen nach noch nicht bekannten Acceptorgruppen oder auf Grund von Änderungen der Polarität und Polarisierbarkeit der Umgebung der Tyrosingruppen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wright, E. M. u. *H. Z. Sable* (Dept. of Biochem.. Western Reserve Univ. School of Med., Cleveland, O., USA.). **Enzymatischer Abbau von Desoxyribosederivaten zur Bestimmung der Isotopenverteilung.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 124 bis 132, 1959.)

Eine Abbaumethode für Desoxyribose, die die Untersuchung des Desoxyribose- und Desoxyribonukleinsäurestoffwechsels durch radioaktive Markierung gestattet, wird beschrieben. Bei der Methode wird eine Kombination von E. coli-Extrakt und Muskelextrakt benutzt, um Desoxyribose-5-phosphat zu Acetaldehyd und Lactat abzubauen, die weiter gespalten werden, bis jedes C-Atom in einer eigenen Fraktion erscheint. Es scheint keine Vergiftung mit endogenen Produkten aufzutreten und relativ geringe Austauschmöglichkeiten zwischen den verschiedenen C-Atomen der Desoxyribose zu geben. Der Vergleich von enzymatischen und partiell-chemischen Abbauergebnissen bestätigt die Richtigkeit der vorliegenden Abbaumethode zur Bestimmung der Verteilung des radioaktiven Kohlenstoffs in der Desoxyribose.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Scheffer, F., W. Ziechmann u. *H. Schlüter* (Agrikulturchem. und Bodenkundl. Inst. d. Univ. Göttingen). **Die präparative Trennung von Huminsäuren im Schwerefeld der Ultrazentrifuge.** (Naturwiss. **46**, 143–144, 1959.)

Neben anderen Auftrennungsmethoden kann auch eine Fraktion einer elektrophoretisch getrennten Huminsäure im präparativen Rotor der Ultrazentrifuge bei 180000 *g* getrennt und zweckmäßig die Ermittlung der Sedimentationskonstanten der Komponente angeschlossen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wunderly, Chr. (Med. Univ.-Klinik, Zürich). **Diffusion von Proteinen durch Schichtgele.** Naturwiss. **46**, 107–108, 1959.)

Die übereinandergeschichteten Gelplatten werden nach geeigneten Zeiten, nachdem auf die oberste Platte 2% Versuchslösungen getropft worden sind, einzeln abgehoben und auf die diffundierten Proteine analysiert. Auch Immunoelektrophoresen sind geeignet, den Diffusionsverlauf von Serumproteinen in Schichtgelen von Agar mittels hoch empfindlicher Verfahren zu bestimmen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Synthetische Makromoleküle

Meyerhoff, G. (Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Mainz). **Das Molekulargewicht synthetisch gewonnenen Lignins.** (Naturwiss. **46**, 143, 1959.)

In der Größenordnung stimmen drei untersuchte Proben mit Werten zwischen 106000 und 6300 mit jenen neuerer Messungen an Fichten-Lignin aus feingemahlenem Holz überein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Moynihan, R. E. (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA). **Die molekulare Struktur von Perfluorkohlenstoff-Polymeren. Infrarot-Untersuchung an Polytetrafluoräthylen.** (J. Amer. chem. Soc. **81**, 1045–1050, 1959.)

Das IR-Absorptionsspektrum von Polytetrafluoräthylen wurde im Bereich 5000–270 cm^{-1} untersucht. Es wurden die durch das Ausmaß der Kristallinität bedingten Änderungen im Spektrum untersucht, um eine Extrapolation auf das Spektrum der kristallinen Substanz zu ermöglichen. Verschiedene Absorptionsbanden konnten Schwingungen von amorphen Molekülanordnungen zugeordnet werden.

Die Banden im Spektrum der kristallinen Substanz wurden an Hand von Auswahlregeln bestimmt, die sich von der Symmetrie der kristallinen Kettenstrukturen herleiten lassen. Die Dichte der kristallinen Substanz von 2,30 g/cm^3 wurde durch eine Extrapolation bestimmt, die auf einer Bandenintensität der amorphen Substanz basiert. Die Umlagerung erster Ordnung bei 19° wird von Änderungen im Spektrum begleitet.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Schulz, R. C., H. Cherdon u. *W. Kern* (Org.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Copolymeren des Acroleins. 12. Polymere Acroleine.** (Makromol. Chem. **29**, 190–198, 1959.)

Die UR-Spektren folgender Copolymerisate werden mitgeteilt: Acrolein/Acrylnitril, Acrolein/Acrylsäuremethylester, Acrolein/Vinylacetat und Acrolein/Acrylamid.

Reines Polyacrolein zeigt nur eine geringe Intensität der Carbonylbande, da nahezu alle Carbonylgruppen in der Acetalform vorliegen. Bei der Copolymerisation wird die Aufeinanderfolge der Acroleinbausteine durch das Comonomere, im Versuch Acrylnitril, unterbrochen und somit die Acetalbildung zwischen benachbarten Aldehydgruppen unterbunden, wobei eine Intensitätszunahme der Carbonylbande erfolgt.

In einem Copolymerisat mit 20 Gew.-% Acrolein liegt ein Intensitätsmaximum vor, d. h. alle Aldehydgruppen liegen in der Carbonylform vor. Es läßt sich zeigen, daß in dieser Zusammensetzung gerade jeder Acroleinbaustein isoliert steht. Die mittlere Segmentlänge des Acroleins beträgt dann $n_1 = 1$. Nachprüfungen mit statistischen Gleichungen ergeben die Richtigkeit dieser Erkenntnis. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Skoda, W. u. *J. Schurz* (Inst. f. phys. Chemie d. Univ. Graz, Österreich). **Untersuchung an hochpolymeren Acrylderivaten. 7. Spektren und Hitzeverfärbung von Polymethacrylnitril.** (Makromol. Chem. **29**, 156–163, 1959.)

Das UV-Spektrum des Polymethacrylnitrils (PMAN) gleicht völlig dem des Polyacrylnitrils (PAN) sowohl im Maximum ($\sim$ 3700 mm^{-1}) als auch im allgemeinen Verlauf. Die UR-Spektren von hitzegeschädigtem PMAN (200°/30 min), verseiftem und ungeschädigtem PMAN zeigen keine wesentlichen Unterschiede.

Das dunkelrote, hitzegeschädigte PMAN wird im Gegensatz zu dem gleichbehandelten und gleichgefärbten PAN mit heißer, konz. HCl entfärbt. Die rote Farbe beider Hitzeprodukte wird auf die Ausbildung von Azomethingruppen zurückgeführt.

PAN wird leicht mit 20% NaOH verseift. PMAN wird mit Lauge allein nicht vollständig, mit konz. HCl jedoch rasch verseift.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Müller, F. H. (Lab. f. Hochpolymere an der Univ. Marburg/Lahn). **Wärmeeffekte beim Verstrecken von Hochpolymeren.** (Kunststoffe **49**, 67–71, 1959.)

Der Verfasser geht anfangs auf die bei der Kaltverformung in der Fließzone auftretenden Wärmetönungen und die unter bestimmten Voraussetzungen bei Deformationen allgemein zu beobachtenden Wärmeeffekte ein. Danach wird ein Verstreckungskalorimeter beschrieben, mit dessen Hilfe die während der Verstreckung auftretenden Wärmetönungen unmittelbar gemessen werden können. An einigen Beispielen wird der Ablauf

reversibler Vorgänge und solcher mit irreversiblen Anteilen besprochen. Es können die durch die Verformungen bewirkten Änderungen der inneren Energie und ggf. auch die Änderung der Entropie bestimmt werden. Daraus ergeben sich Schlußfolgerungen, die auch praktisch von Bedeutung sind. Abschließend werden die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Verformungsablaufs erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

Erath, E. H. u. *R. A. Spurr* (Res. Labs., Huges Aircraft Comp., Culver City, Cal., USA.). **Das Auftreten globulärer Strukturen in wärmehärtenden Harzen.** (J. Polymer Sci. **35**, 391–399, 1959.)

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung konnte das Auftreten globulärer Strukturen („Mizellen") in wärmehärtenden Harzen festgestellt werden, deren Durchmesser zwischen 400 und 900 Å differiert. Diese Mizellen werden in dünnen Schnitten sichtbar, ebenso in vorbedampften Kohleabdrucken, in bedampften Plastikstreifen in der Seitenansicht und als bedampfte Individuen. Sie sind in phenolischen Harzen sowie in Diallylphthalat- und Epoxydharzen zahlreich, in Silikonen treten sie dagegen verhältnismäßig selten auf. Das Auftreten solcher Mizellen steht in Übereinstimmung mit den Theorien von *Houwink* u. *Stäger*, nach denen zu erwarten ist, daß die Polymerisation am schnellsten an spezifischen Punkten innerhalb des Harzes abläuft. Dadurch lassen sich die Widersprüche zwischen theoretischer und beobachteter Zugfestigkeit erklären. Zumindest im Falle der Phenolharze treten die „Mizellen" faserförmig auf, soweit sie während des Polymerisationsprozesses gebildet werden. Das Auftreten linearer Bezirke steht in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der „Mizellen"-Bildung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Guzmán, G. M. u. *J. M. Fatou* (Sección de Fisicoquimica Macromolecular, Departamento de Plasticos, Instituto de Quimica «Alonso Barba» Madrid, Spanien). **Struktur von Polyvinylchlorid durch Viskositätsmessungen und Lichtstreuung.** (Anal. Soc. Esp. Fiz. Quim. B **55**, 129–140, 1959.)

Zur Bestimmung der Molekelkonfiguration und der Abstände der Kettenenden wurden verschiedene Fraktionen von Polyvinylchlorid in Cyclohexanonlösung Lichtstreuungsmessungen unterzogen. Bei Anwendung der *Flory*schen statistisch-mechanischen Theorie und Berücksichtigung der Korrekturen für die Polydispersität ergab sich bei 25° und bei Voraussetzung der Abwesenheit von Wechselwirkungen ein Molekulargewicht von 10^6 und ein Abstand von 1,009 Å. Die entsprechende Länge bei Voraussetzung freier Rotation beträgt 389 Å. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit einer Reihe von Theorien verglichen. Nach den Ergebnissen tritt bei Polyvinylchloridketten ein höherer Grad von Steifheit auf als bei Polystyrol, Polymethacrylat und Polyisobutylen. Dieser Befund wird gedeutet durch Berücksichtigung der Polarität und Verzweigung der Ketten, ferner von sterischen Faktoren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Guzmán, G. M. u. *J. M. G. Fatou* (Sección de Fisicoquimica Macromolecular, Departamento de Plásticos del Patronato Juan de la Cierva [C.S.I.C.], Serrano 119, Madrid, Spanien). **Einfluß des Geschwindigkeitsgradienten auf die Viskosität von Polystyrollösungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 441–463, 1959.)

Das Fließverhalten einiger Polystyrolproben mit Molekulargewichten zwischen 10^5 und 2×10^6 wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die in Bezug auf die Störeffekte korrigierten Viskositätszahlen wurden nach verschiedenen, bereits in der Literatur beschriebenen Verfahren ermittelt. Dabei zeigten die Ergebnisse starke Abweichungen voneinander. Bei der Untersuchung des Fließverhaltens der Proben vom rheologischen Gesichtspunkte aus konnte gezeigt werden, daß sich die Lösungen in immer stärkerem Maße wie *Newton*sche Lösungen verhalten, je näher die Schubspannung bei 0 liegt. Die Viskositätsdiagramme werden diskutiert. Dabei wird gefunden, daß die Extrapolation der bei sehr niedrigen Schubspannungen unter Benützung eines Spezial-Kapillarviskosimeters erhaltenen Viskositätskurven auf den Schub 0 der zweckmäßigste Weg zur Gewinnung von schubkorrigierten Viskositätszahlen ist; eine entsprechende Methode wird beschrieben. Die danach erhaltenen Ergebnisse können in einzelnen Fällen bis zu 60% höher liegen als die nach den klassischen Methoden erhaltenen Höchstwerte. Der Einfluß von Lösungsmittel und Molekulargewicht auf diesen Schubeffekt wird ebenfalls diskutiert, wobei die mögliche „Struktur" der Lösung und die Natur der Polymeren in Betracht gezogen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Raman, N. K. u. *J. J. Hermans* (Lab. voor Anorg. en Fys. Chem., Univ. Leiden, Niederlande). **Untersuchungen an Polyäthylenlösungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 71–76, 1959.)

Aus Lichtstreuungs-, viskosimetrischen und osmometrischen Untersuchungen an Lösungen von unfraktionierten Polyäthylenen ergibt sich, daß keine der verwendeten Proben eine ungewöhnlich breite Molekulargewichtsverteilung zeigt. Dies wird auch durch Messungen an fraktionierten Proben bestätigt. Die Ergebnisse der osmometrischen Bestimmung an zwei Fraktionen bestätigen die von *Trementozzi* vermutete Beziehung zwischen Viskosität und Zahlenmittelwert des Molekulargewichts.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sakurada, I., A. Nakajima u. *H. Fujiwara* (Dept. of Textile Chem., Fac. of Engg., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Dampfdruck polymerer Lösungen. II. Dampfdruck im System Polyvinylalkohol-Wasser.** (J. Polymer Sci. **35**, 497–505, 1959.)

Mit einer selbstentwickelten Apparatur wurden im System Polyvinylalkohol-Wasser Dampfdruckmessungen bei 30° ausgeführt. Dazu wurden fraktionierte Proben in Form dünner Filme verwendet, die sorgfältig bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet waren. Ihr Kristallinitätsgrad betrug etwa 0,2, während der Polymerisationsgrad 1530 bzw. 335 war. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität des Wassers und der Zusammensetzung der Gelphase wird diskutiert. Der Wechselwirkungsparameter wird bestimmt unter der Voraussetzung, daß die kristallinen Bezirke nicht durch das Wasser beeinflußt werden und den Verzweigungsstellen in einem amorphen Netz-Polymer entsprechen. Weiter wird vorausgesetzt, daß die Kettenlänge zwischen zwei Verzweigungsstellen unabhängig von der Zusammensetzung des Systems ist. Man fand, daß der Wechselwirkungsparameter mit steigender Polymerkonzentration zunimmt. Dieses Verhalten wird an Hand der Literaturwerte über die Verdünnungswärme diskutiert. Die anomale Konzentrations-

abhängigkeit der Beiträge von Entropie und Energie zum Wechselwirkungsparameter läßt sich durch die gegenseitige Orientierung der Wassermolekeln und der Hydroxylgruppen längs der polymeren Kette deuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shultz, A. R. (Minnesota Mining and Manufacturing Comp., St. Paul, Minn., USA.). **Die Einflüsse energiereicher Strahlung auf Polyacrylate und Polymethacrylate.** (J. Polymer Sci. **35**, 369–380, 1959.)

Die chemischen und physikalischen Veränderungen, die durch ionisierende Strahlen in Polymethacrylaten und Polyacrylaten auftreten, werden im Lichte von Daten, die sich auf molekulare Strukturänderungen und letzte Abbauprodukte beziehen, untersucht. Ein 1,4-Diradikalmechanismus („concerted"-Mechanismus) wird für die Spaltung der Polymethacrylathauptkette diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Skoda, W., J. Schurz u. *H. Bayzer* (Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 5. Pyrolyse von Polyacrylnitril.** (Z. physik. Chem. **210**, 35–49, 1959.)

Aus Versuchen zur Pyrolyse von Polyacrylnitril ergibt sich, daß schon bei sehr geringer Schädigung eine starke Verfärbung und beträchtliche Verminderung der Löslichkeit auftritt, obwohl der Stickstoffgehalt kaum abgenommen hat und das Ultrarotspektrum nahezu unverändert ist. Diese Erscheinungen werden durch einen Vernetzungsmechanismus über die Azomethingruppe gedeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sohma, J. (Physics Lab., Hokkaido Gakugei Univ., Hakodate, Japan). **Ultraschallgeschwindigkeit und adiabatische Kompressibilität in Polyelektrolyt-Lösungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 429–440, 1959.)

Die Ultraschallgeschwindigkeit wurde in Lösungen von Natriumpolymethacrylat verschiedener Konzentration bestimmt. Dabei betrug die Ultraschall-Frequenz 453,8 ± 0,1 kHz Durch Anwendung der Ultraschall-Interferometer-Methode konnte die Schallgeschwindigkeit innerhalb einer Fehlergrenze von 0,1% bestimmt werden. In sehr verdünnten Lösungen wurde ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit verfolgt. Weiter wurde die Dichte gemessen und damit die adiabatische Kompressibilität unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Man fand, daß sowohl die Zunahme der Ultraschallgeschwindigkeit je Konzentrationseinheit, wie auch die Abnahme der adiabatischen Kompressibilität je Konzentrationseinheit im Falle von reinem Wasser als Lösungsmittel ein scharfes Maximum bei einer sehr kleinen Konzentration zeigt, und daß diese Maxima verschwinden, wenn an Stelle von Wasser eine KCl-Lösung als Lösungsmittel tritt. Die Kurve des Kompressibilitätsverhältnisses gegen die Temperatur für den Fall wäßriger und KCl-haltiger Lösungen zeigte bei einer Temperatur unter 35° eine deutliche Krümmung, im Bereiche höherer Temperaturen einen flachen Verlauf. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls sowie der adiabatischen Kompressibilität werden auf der Grundlage der *Oosawa*schen Theorie für Polyelektrolytlösungen erklärt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Slichter, W. P. (Bell Telephone Labs., Murray Hill, N. J., USA.). **Molekelbewegung in Polyamiden.** (J. Polymer Sci. **35**, 77–92, 1959.)

Eine Reihe von Polyamidfasern wurde röntgenanalytisch in einem weiten Temperaturbereich untersucht. Bei den geradzahligen Polyamiden gehen die bei Raumtemperatur auftretenden triklinen Strukturen in solche von höherer Symmetrie über, in denen die Ketten hexagonale Packung annehmen. Letztere Packung ist bei den ungeradzahligen Polymeren bei Raumtemperatur zu beobachten. In solchen befinden sich die polaren Gruppen in Schichten, die senkrecht zu den Kettenachsen stehen. Die Schichten der polaren Gruppen sind bei den geradzahligen Polyamiden bei Raumtemperatur gegen die Kettenachsen geneigt und behalten diese Neigung bei höheren Temperaturen bei, sogar, wenn die Packung der Seitenketten die gleiche wie bei den niedriger schmelzenden ungeradzahligen Gliedern der Reihe wird. Die Abstände zwischen den polaren Gruppen längs der Kette nehmen mit steigender Temperatur ab, doch ist die Abnahme bei den geradzahligen Polymeren verhältnismäßig geringer als bei den ungeradzahligen und ist bei den stärker polaren Verbindungen ausprägter als bei mehr paraffinähnlichen. Diese Änderungen werden auf Torsions- und Rotationsbewegungen der Kettensegmente in den Kristalliten zurückgeführt. Magnetische Protonenresonanzuntersuchungen zeigen das Einsetzen der Bewegung der Kohlenwasserstoffsegmente und liefern eine qualitative Vergleichsmöglichkeit für die Behinderung der Kettenbewegung unter den isomeren Gliedern der Reihen. Einige Folgerungen über den Schmelzprozeß werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Trossarelli, L., E. Campi u. *G. Saini* (Inst. chimico, Univ. Torino, Italien). **Lichtstreuung von isotaktischem Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **35**, 205–213, 1959.)

Die Ergebnisse von Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen an einer Reihe isotaktischer Polystyrolfraktionen sowie einer Probe von unfraktioniertem isotaktischem Polymer in Toluol bei 30° werden angegeben. Diese stehen in Übereinstimmung mit der Folgerung von *Natta, Danusso* u. *Moraglio*, nach der kein Unterschied im viskosimetrischen Verhalten zwischen ataktischen und isotaktischen Polymeren existiert; das gleiche gilt anscheinend auch für die Molekel-Dimensionen. Das Verhältnis $A_2M/[\eta]$ für isotaktisches Polystyrol ist niedriger als das für die ataktischen Fraktionen und hier ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Danusso* u. *Moraglio* der zweite Virialkoeffizient A_2 wahrscheinlich für die festgestellte Differenz verantwortlich. Die Ergebnisse für die unfraktionierte Polymerprobe lassen sich wahrscheinlich durch das ungewöhnlich hohe Verhältnis zwischen dem Gewichts- und dem Zahlenmittelwert des Molekulargewichts erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Winkler, D. E. (Shell Development Comp., Emeryville, Cal., USA.). **Mechanismus des Polyvinylchloridabbaues und der Stabilisierung.** (J. Polymer Sci. **35**, 3–16, 1959.)

Bei Abbau und Alterung von Polyvinylchlorid wird Chlorwasserstoff entwickelt, ferner das Polymer gefärbt und infolge von Vernetzung hart und unlöslich. Es wird nun versucht, die in der Literatur

berichteten Ergebnisse vieler Autoren über den Mechanismus der Abbauvorgänge gegeneinander abzuwägen und einen Mechanismus unter Beteiligung freier Radikale zu formulieren. Bei den Bedingungen der Vermahlung werden Temperaturen erreicht, bei denen sich sogar gesättigte Kohlenwasserstoffe oxydieren müssen; weshalb es durchaus nicht unvernünftig ist, die Gegenwart von freien Radikalen in Polyvinylchlorid anzunehmen. Solche können auch durch die Abspaltung eines Chloratoms aus einer Polymerkette entstehen. Bei Raumtemperatur können Chloratome als Folge der Absorption von Lichtenergie gebildet werden. Liegen aber Radikale vor, so sind bei Gegenwart von Sauerstoff viele Abbauwege denkbar, von denen einige diskutiert werden. Es wird angenommen, daß viele Stabilisatoren dadurch wirken, daß sie Reaktionsketten der Radikale unterbrechen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Berge, J. W., P. R. Saunders u. *J. D. Ferry* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Mechanische Eigenschaften des Poly-n-octylmethacrylats bei niedrigen Frequenzen und in der Kriechdehnung. Die Vernetzung in Methacrylatpolymeren.** (J. Colloid Sci. **14**, 135–146, 1959.)

Das Torsionsmodul und der Verlustwinkel wurden für das Poly-n-octylmethacrylat (Molekulargewicht = $3{,}62 \times 10^6$) für elf verschiedene Temperaturen im Intervall von 54,4° bis 140,3° zwischen 0,06 und 1,6 Hz bestimmt. Die Kriechdehnung wurde bei 120° für die Zeit bis 2000 Sekunden gemessen. Die Anomalien in dem Plateaugebiet des Relaxations- und Retardationsspektrum, die schon früher für das n-Butyl- und n-Hexylmethacrylat gefunden worden waren, traten unter Anwendung der reduzierten Variablen auch im gegenwärtigen Falle auf. Die Anomalien wurden durch die Dissoziation der Vernetzungspunkte in den hochmolekularen Substanzen bei höheren Temperaturen erklärt. Die scheinbaren Dissoziationswärmen wurden berechnet und betrugen 2,3 kcal/Mol für das Butyl- und Hexylpolymer und 1,6 kcal/Mol für das Poly-n-octylmethacrylat.
E. Matijević (Potsadm, N. Y.)

Kurath, S. F., T. P. Yin, W. Berge u. *J. D. Ferry* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconcsin, Madison, Wis., USA). **Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften und die Kriechdehnung des Poly-n-dodecylmethacrylats.** (J. Colloid Sci. **14**, 147–160, 1959.)

Es wurden die reale und die imaginäre Komponente der komplexen Schernachgiebigkeit eines fraktionierten Poly-n-dodecylmethacrylats (Molekulargewicht : $0{,}95 \times 10^6$) zwischen 24 und 3600 Hz im Temperaturintervall von — 40° bis + 45° C mittels des *Fitzgerald*schen Apparates (J. chem. Phys. **27**, 1180, 1957) gemessen. Die Kriechdehnung derselben Substanz wurde zwischen — 30° und + 30° mit einem Torsionspendel bestimmt. Aus den Retardations- und Relaxationsspektren in Kombination mit den dynamischen Daten und Kriechdaten sind die Abstände der Vernetzungspunkte geschätzt worden, die einem Polymerisationsgrad von 650 entsprachen. Aus dem Relaxationsspektrum wurde der Reibungskoeffizient berechnet und ein Wert für $\log \zeta_0 = -6{,}57$ dyn sek cm^{-1} (bei 100°) gefunden. Die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Länge der Seitengruppen in der Methacrylat-Serie wurde diskutiert. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y.)

Saunders, R. P., D. M. Stern, S. F. Kurath, C. Sakoonkim u. *J. D. Ferry* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Dynamisch-mechanische Eigenschaften der konzentrierten Lösungen von Poly-n-butylmethacrylat in Diäthylphthalat.** (J. Colloid. Sci. **14**, 222–238, 1959.)

Die reale (J') und die imaginäre (J'') Komponente der komplexen Schernachgiebigkeit wurde zwischen 10 und 2400 Hz für vier Fraktionen des Poly-n-butylmethacrylats (Molekulargewicht = $3{,}05 \times 10^6$) in Diäthylphthalat bestimmt. Das Temperaturintervall war für jede Fraktion verschieden, und zwar 30%: von — 49° bis 0°; 40,3%: von — 49° bis 25°; 50%: von — 15° bis 47° und 60%: von — 44° bis 40°. Die Methode der reduzierten Variablen ergab übereinstimmende Kurven für J' und J'', ausgenommen die 60%-Lösung bei niedrigen Temperaturen und alle Lösungen bei hohen Temperaturen. Die Hochtemperaturanomalie wurde durch die Dissoziation der Vernetzungspunkte erklärt. Die scheinbare Dissoziationswärme wurde zu 2,1 kcal/Mol berechnet. – Die Glasübergangstemperaturen wurden refraktometrisch für die 50%-Lösung (= — 67°) und 60%-Lösung (= — 46°) bestimmt. Die Relaxations- und Retardationsspektren haben die gleiche Form, jedoch unterscheiden sie sich in der Größe und der Lage. Der auf das Monomere bezogene Reibungskoeffizient hat bei 0° die Werte von $10^{-6{,}28}$ (30%) bis $10^{-2{,}90}$ (60%-Lösung). Der durchschnittliche Polymerisationsgrad zwischen den Vernetzungspunkten ist proportional zu $C^{2{,}3}$, wobei C = g Polymer/ml Lösung.
E. Matijević (Potsdam, N. Y.)

Saunders, P. R. u. *J. D. Ferry* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Dynamisch-mechanische Eigenschaften des Poly-n-dokosylmethacrylats.** (J. Colloid Sci. **14**, 239–243, 1959.)

Es wurde die reale und die imaginäre Komponente der komplexen Schubnachgiebigkeit des Poly-n-dokosylmethacrylats bei 59° und 65,2° zwischen 24 bis 100 Hz bestimmt. Der Wert des Reibungskoeffizienten für das Monomere wird geschätzt auf $10^{-7{,}2}$ dyn sec cm^{-1}. Das Maximum des Retardationsspektrums für die Butyl-, Hexyl-, Octyl- und Dokosylmethacrylat-Polymeren ist umgekehrt proportional der 3,4.-Potenz der Dichte (berechnet auf das Monomer je ml). Daraus wird geschlossen, daß die Dichte der Vernetzungspunkte in Methacrylatpolymeren nur von der Konzentration der Glieder in der Hauptkette bestimmt wird, ungeachtet ob die Verdünnung durch das Lösungsmittel oder die Seitengruppen hervorgerufen wird. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y.)

Cantow, H. J. (Untersuchungslab. der Chemischen Werke Hüls A. G., Marl/Kr. Recklinghausen). **Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polystyrolen in der Sedimentationswaage.** (Makromol. Chem. **29**, 81–83, 1959.)

Es wird ein Verfahren beschrieben zur direkten Bestimmung von Molgewichts-Verteilungskurven nur aus Messungen von Ausfälltemperatur und ausgefallener Menge. Die Fraktionierung wird in einer Sedimentationswaage durchgeführt und dadurch das Gewicht der einzelnen solvatisierten Fraktion unmittelbar bestimmt. Um den Einfluß der präferentiellen Solvatation eines Lösungsmittels auszuschalten, wird in einem binären Löse-

mittelsystem am Θ-Punkt gearbeitet. Zum Vergleich wurden die Verteilungskurven desselben Polymeren mittels der Ultrazentrifuge und der üblichen Fällungsfraktionierung aufgenommen. Die Übereinstimmung ist gut.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Conix, A. (Chemisches Forschungslaboratorium, Gevaert Photo Produkten, Mortsel, Belgien). **Thermoplastische Polyester aus Bisphenolen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 147–150, 1959.)

Bisphenole sind Abkömmlinge des 4,4'-Dihydroxydiphenylmethans. Aus verschiedenen Bisphenolen und Dicarbonsäuren werden Polyesterharze hergestellt. Zur Polykondensation im Schmelzfluß wurden aus den Bisphenolen zunächst die Diacetate hergestellt und im Vakuum mit den Dicarbonsäuren umgeestert. Katalysator: Titanverbindungen. Hierbei werden Molekulargewichte von 60000 erhalten. Bei Polykondensation in Lösung erzielt man Molekulargewichte bis zu 275000. Man geht hierbei von den Säurechloriden aus und benutzt ein Lösungsmittelsystem, das aus zwei Phasen besteht. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich aus durch besonders hohe Glas- und Fließtemperatur, ferner durch gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die sie zur Herstellung von Filmen sehr geeignet macht. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Jensen, A., F. Basolo u. *H. M. Neumann* (Northwestern Univ. Evanston Ill. und Georgia Inst. of Technol. Atlanta, Ga., USA). **Konkurrierende Bindung von Kationen an das Polymethacrylat-Anion.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 512–515, 1959.)

Mittels einer Dialysen-Methode wird die Festigkeit der Bindung von Phenanthrolin-Komplexen des Eisen(III)-Ruthenium(II)- und Kobalt(III)-Ions an Polymethacrylat-Ionen untersucht. Die Messungen werden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen p_H-Werten durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit ist beträchtlich und deutet darauf hin, daß sich die Eigenschaften des Polyanions mit der Temperatur stark ändern. Durch gleichzeitige Zugabe von Alkali-Ionen und Komplex-Ionen treten beide Bindungsreaktionen in Konkurrenz. Es ergibt sich, daß die Alkali-Ionen im gleichen Grade und gleich stark gebunden werden wie die Komplexionen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Krigbaum, W. R., D. K. Carpenter u. *S. Newman* (Duke Univ., Durham, N. C. und Monsanto Chemical Co., Springfield, Mass., USA). **Die Gestalt von Polymermolekülen. 2. Isotaktisches Polystyrol.** (J. Physic. Chem. **62**, 1586–1592, 1958.)

Eine Probe von isotaktischem Polystyrol wurde nach einem kombinierten Auflösungs- und Fällungsverfahren sorgfältig fraktioniert. Es wurden Lichtstreuungsmessungen sowie osmotische und viskosimetrische Messungen durchgeführt. Die Viskositätsmessungen für sich allein betrachtet bestätigten die Ergebnisse von anderen Autoren, daß die Werte L^2/M für isotaktisches und ataktisches Polystyrol gleich sind (L = Durchmesser des Makromoleküls). Anderseits ergibt sich aus den Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen, wenn sie mit dem 2. Virialkoeffizienten kombiniert werden, ein anderes Bild. Das Volumen, das von einem ungestörten Molekül des isotaktischen Polystyrols eingenommen wird, ist 25 bis 30% größer als bei einem ataktischen Polystyrol mit entsprechendem Molekulargewicht. Aus diesen Überlegungen heraus kann man die Differenz des 2. Virialkoeffizienten zwischen isotaktischem und ataktischem Polystyrol erklären, wie sie von anderen Autoren beobachtet wurde, wenn man annimmt, daß der Wert L^2/M für alle Fraktionen des isotaktischen Polymeren um 10% größer ist als der entsprechende Wert beim ataktischen. Auf Grund stereochemischer und energetischer Überlegungen wird eine Deutung dieser Ergebnisse versucht. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Michaels, A. S. u. *R. B. Parker* jr. (Dept. of Chem. Engg., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Gasen in Polymeren.** (J. Physic. Chem. **62**, 1604, 1959.)

Es wird ein neues Verfahren beschrieben, um Löslichkeitskonstanten von Gasen in festen Stoffen zu bestimmen. Die abgewogene Probe fester Substanz (hierPolyäthylen) wird bis zur Gleichgewichtseinstellung mit dem untersuchten Gas (hier O_2 und N_2) in einen Kolben eingeschlossen. Dann wird mit einer leistungsfähigen Hochvakuumpumpe das Gas sehr schnell, innerhalb einer Minute, bis auf einen Enddruck von 0,05 mm Hg abgepumpt. Nach 12 Stunden hat sich das neue Gleichgewicht eingestellt und der Enddruck wird mit einem Präzisions-Quecksilbermanometer abgelesen. Der Verlust an adsorbiertem Gas während der Abpumpperiode wird in Rechnung gestellt. Die Methode besitzt eine Genauigkeit von $\pm$ 1%.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Porter, R. S. u. *J. F. Johnson* (California Res. Corp., Richmond, Cal., USA). **Abbau von Polyisobuten im laminaren Fließbereich.** (J. Physic. Chem. **63**, 202–205, 1959.)

Lösungen von Polyisobuten in n-Hexadecan (Cetan) werden in einem konzentrischen Zylinder-Viskosimeter starken Scherkräften unterworfen (bis zu $3 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}). Es wird darauf geachtet, daß in dem Viskosimeter unter allen Umständen laminare Fließbedingungen herrschen (*Reynolds*-Zahlen bis zu 2000). 10%ige Lösungen des Polymeren werden bei verschiedenen Temperaturen verschieden starken Scherkräften ausgesetzt und die Molekulargewichte vor und nach dem Versuch viskosimetrisch bestimmt. Es ergibt sich eindeutig, daß auch beim laminaren Fließen ein Abbau des Polymoleküls durch mechanische Kräfte stattfindet. Frühere Versuche waren immer im turbulenten Bereich gemacht worden. Der Abbauprozeß verläuft rasch und strebt einem Gleichgewichtsmolekulargewicht zu, welches charakteristisch für die jeweilige Scherbeanspruchung ist. Die auf das Makromolekül wirkenden Kräfte sind proportional dem Quadrat seiner Kettenlänge; daher werden die langkettigen Moleküle bevorzugt abgebaut. Scherversuche im Kapillarviskosimeter führten zu Werten des Molekülabbaus, die in der gleichen Größenordnung liegen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Schmidt, H., G. Jura u. *J. H. Hildebrand* (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley and Riverside, Cal., USA). **Die spezifische Wärme des Systems Tetrachlorkohlenstoff-Perfluormethylcyclohexan im kritischen Gebiet.** (J. Physic. Chem. **63**, 297–299, 1959.)

Die Enthalpie einer Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Perfluormethylcyclohexan, die die kritische Zusammensetzung hat, wird über einen

Temperaturbereich bestimmt, der die kritische Temperatur mit einschließt. Die Versuchsapparatur und die Methode zur Reinigung der Substanzen wird beschreiben. Zur Messung wird ein Eis-Kalorimeter verwendet, in dem sich die Einstellung des Gleichgewichtes am besten vollzieht. In der Nähe des kritischen Punktes dauert die Gleichgewichtseinstellung mehrere Tage. Die Tangente an die Kurve $H_t - H_0$ gegen T ergibt die spezifische Wärme des Systems. Die spezifische Wärme der Mischung fällt ständig in einem Temperaturbereich von 7° oberhalb der kritischen Temperatur, bevor sie die angenäherte Konstanz einer völlig homogenen Mischung erreicht. Dieses Ergebnis bestätigt frühere, informatorische Versuche.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Schulz, R. C., E. Müller u. *W. Kern* (Organisch-Chem. Inst. der Univ. Mainz). **Molgewichtsbestimmungen an Polyacrolein-Thiophenolmercaptalen. 13. Polymere Acroleine.** (Makromol. Chem. **29**, 39–47, 1959.)

Durch Umsatz von Polyacrolein mit Thiophenol unter katalytischer Wirkung von p-Toluolsulfonsäure wird das Polyacroleinmercaptal dargestellt. Die Fraktionierung wird aus einer sehr verdünnten benzolischen Lösung durch Fällen mit Methanol durchgeführt. Die Fraktionierungsergebnisse werden viskosimetrisch überprüft. Es ergibt sich, daß die Fraktionierung nach Molekulargewicht und nicht nach dem Umsetzungsgrad des Polymeren mit dem Thiophenol erfolgt, da der Schwefelgehalt aller Fraktionen der gleiche ist. Osmotische Messungen ergeben in verschiedenen Lösungsmitteln übereinstimmende Polymerisationsgrade. Es wird eine Viskositäts-Molgewichtsbeziehung angegeben. Für zwei verschieden dargestellte Polyacrolein-Thiophenolmercaptale werden die Massenverteilungsfunktionen bestimmt. Ein durch Redox-Katalyse hergestelltes Polymeres zeigt ein scharfes Maximum in der Verteilungsfunktion, während das durch Spontan-Polymerisation entstandene Produkt eine sehr breite Verteilungsfunktion hat.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Schulz, G. V. u. *A. Horbach* (Inst. für Physikal. Chemie der Univ. Mainz). **Die molekularen Konstanten von Polycarbonaten in Lösung.** (Makromol. Chem. **29**, 93–116, 1959.)

Ziel der Arbeit ist, breites experimentelles Material über Polycarbonatlösungen zu gewinnen. Es wurden auf verschiedene Weise gewonnene Polycarbonate nach zwei Methoden fraktioniert, durch lineare Fraktionierung und Dreiecksfraktionierung. (Lösungsmittel: Methylenchlorid, Fällungsmittel: Petroläther.) In zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Methylenchlorid und Tetrahydrofuran) werden die Diffusions- und Sedimentationskonstanten, die Viskositätszahlen, die osmotischen Drucke sowie die Lichtstreuung gemessen. Daraus wird eine Eichkurve zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung abgeleitet und aus einem Vergleich der verschiedenen Mittelwerte des Molekulargewichts die Uneinheitlichkeit der Fraktionen abgeschätzt. Aus den Reibungs- und Lichtstreuungsdaten werden die Knäuelabmessungen berechnet und mit Hilfe des gemessenen 2. Virialkoeffizienten auf das indifferente Lösemittel reduziert. Der Einfluß der Kettengliedlänge und der Drehbehinderung auf die Knäuelabmessungen wird im Vergleich zum Polymethacrylat diskutiert.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Tung, L. H. u. *S. Buckser* (Polytechn. Res. Dept., Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Der Einfluß des Molekulargewichts auf die Kristallinität des Polyäthylens.** (J. Physic. Chem. **62**, 1530 bis 1543, 1959.)

Bei fraktionierten Polyäthylenprodukten wird der Einfluß des Molekulargewichts auf den Anteil der kristallinen Bereiche im Makromolekül untersucht. Es werden dilatometrische Messungen durchgeführt; aus den gemessenen spezifischen Volumen wird der kristalline Anteil der einzelnen Fraktionen bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Bei den höhermolekularen Fraktionen bleibt der relativ niedrige kristalline Anteil von etwa 70 bis 80% bei Temperaturerhöhung annähernd konstant bis zur Fließtemperatur und sinkt dann plötzlich ab. Bei der niedermolekularen Fraktion ist der Verlauf der Kurve mehr parabelförmig. Mittels thermodynamischer und statistischer Berechnungen wird eine Formel abgeleitet, um die Abhängigkeit der Kristallinität vom Molekulargewicht und der Temperatur mathematisch zu erfassen. Die gemessene und berechnete Abhängigkeit des kristallinen Anteils von der Temperatur wird angegeben.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Ueberreiter, K. u. *T. Götze* (Fritz Haber Inst. der Max Planck Gesellschaft, Berlin-Dahlem). **Zur Fraktionierung von Polyäthylenterephthalat.** (Makromol. Chem. **29**, 61–69, 1959.)

Es werden kurzkettige Polyäthylenterephthalate (PÄT) fraktioniert. Das Molekulargewicht wird durch Endgruppenchlorierung und Chlorbestimmung ermittelt. Diese Bestimmungsmethode wird an monomeren Terephthalsäureestern geprüft, sie ist hinreichend genau. Drei Fraktioniermethoden werden untersucht. 1. Fällung aus m-Kresol mit Ligroin. (Schwierigkeit: Das PÄT ist kristallin, neigt zur Übersättigung, so daß leicht alles auf einmal ausfällt.) 2. Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten, nämlich m-Kresol und Petroläther. (Schwierigkeit: Die Lösungen sind nicht sehr beständig; sie neigen zum Ausfallen des Polymeren.) 3. Durch Temperatursenkung einer Lösung von PÄT in Dimethylformamid. Dies ist die beste und zugleich bequemste Methode.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Andrä, W., H. Gengnagel u. *G. Elbinger* (Inst. f. magnetische Werkstoffe, Jena). **Mikroskopische Orientierungsbestimmung an kleinen Kristallen mittels Lichtfiguren.** (Naturwiss. **46**, 224–225, 1959.)

Übertragung der Lichtfigurenmethode von Bestimmungen an größeren Proben auf kleine Kristallite durch Verwendung eines Auflichtmikroskops und Einschaltung einer Lochblende in den Strahlengang. Angeätzte Proben ergeben eine dem Ätzrelief entsprechende Lichtfigur (Eichung durch einen durch bekannte Winkel gegen die Achse geneigten Planspiegel, Bestimmung der beiden notwendigen Winkel aus Verdrehung der Figuren gegen ein Koordinatenkreuz in der Bildebene und aus dem Abstand des Figurenmittelpunktes vom Durchstoßungspunkt der Achse). Beispiele: (111)-Ebene eines mit Fe(III)-Substrat geätzten Aluminiumeisens und (100)-Ebene eines thermisch geätzten Nickel-Ferrit-Kristallits.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gehatia, M. (Inst. f. veget. Physiol. d. Univ. Frankf. a. M.). **Die Auswertung des Molekulargewichtes der Makromolekeln aus dem maximalen Gradienten der experimentellen Kurve der Ultrazentrifuge.** (Naturwiss. **46**, 108, 1959.)

Der Quotient aus Sedimentations- und Diffusionskonstanten kann aus Messungen von Werten des Maximalgradienten bei der Ultrazentrifugation unmittelbar bestimmt werden, und nach der Formel *Svedbergs* (Die Ultrazentrifuge, S. 6., Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1939) folgt das Mol.-Gew. aus jenem Quotienten und aus Gaskonstante, absoluter Temperatur, partiellem spezifischem Volumen und Dichte der Lösung. An Stelle der Konzentrationen können auch die Brechungskoeffizienten herangezogen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gradmann, U. u. *W. Hort* (Inst. f. angew. Physiol. und Pathol. Inst. d. Univ. Marburg/Lahn). **Mikroskopische Bestimmung von Querstreifungsabständen in der Muskulatur durch Vermessen von Beugungsbildern.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 174–178, 1959.)

Gebraucht wird ein zum Beugungsgerät abgeändertes Mikroskop mit im Ausziehtubus angebrachtem Hilfsobjektiv und Blende in der hinteren Brennebene, einer Blende auf der Irisblende des Beleuchtungsapparats und dem vergüteten Objektiv. Die Messung des Abstandes der verschiedenen Ordnungen der Beugungsspektren erfolgt mit Okularmikrometer. Das monochromatische Licht hoher Leuchtdichte muß stark abgeblendet werden. So wird die Gitterkonstante (Periodenlänge) des Streifenabstandes lebensfrisch unter hohem Druck fixierter, gedehnter Muskeln (umgekehrt proportional der Gitterkonstanten) mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Helmcke, J.-G. (Forschungsgruppe f. Mikromorphologie, Techn. Univ., Berlin-Dahlem). **Eine Betrachtung über die Grenzen polarisationsmikroskopischer Methoden in der Zahnhistologie.** (Naturwiss. **46**, 233–234, 1959.)

Es ist keine Entscheidung möglich, ob alle Leptonen in der gleichen Richtung wie in den lichtmikroskopisch beobachteten Prismen liegen oder ihre Orientierung wechselt, so daß jedes Prisma ein Mischkristall aus verschieden gelagerten Bauelementen darstellt (elektronenmikroskopisch bestätigt); gefolgert wird die Notwendigkeit der Kombination verschiedener Techniken.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Iwanow, N. u. *R. Schneider* (Centre de Rech. Textiles de Mulhouse, Frankreich). **Eine Technik zur Herstellung von achsenparallelen Längsschnitten durch Fasern, Folien und andere Objekte.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 139–148. 1959.)

Das Ziel, ein ausgewähltes Faserstück in exakt achsenparallele Längsschnitte sehr geringer Dicke aufzuspalten oder Schnitte parallel zu Folienoberflächen zu führen, wird durch Modifikation des Mikrotoms erreicht, bei welchem eine ebene Fläche am Objektschlitten parallel zur Schnittebene des Messers orientiert wird. Auf jener Fläche des Objektschlittens werden die parallelflächigen Objekthalter mit den Objekten geklebt, und motorisch wird mit geringer Geschwindigkeit der Schlitten bewegt. Mitgeteilt werden auch Ratschläge zur Anfertigung benötigter Spezialeinrichtungen und eine Arbeitsweise mit einfacheren Mitteln.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Iwanow, N. u. *R. Schneider* (Centre de Rech. Textiles de Mulhouse, Frankreich). **Eine Durchflußkammer zur mikroskopischen Untersuchung von Färbungsvorgängen auf Textilfasern.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 149–157, 1959.)

Die auch polarisationsmikroskopisch und auf dem Heiztisch verwendbare Kammer aus Grundplatte mit eingeätztem Längskanal und darin eingeschliffenen Vertiefungen zum Einklammern der Fasern, Deckplatte und deren Schutzgläsern wird durch Kautschukschläuche an den Enden zusammengehalten. Der Gebrauch bei Speisung der Kammer und bei Abwechselung der Versuchsflüssigkeiten werden wie der Bau der Einrichtung eingehend beschrieben. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Iwanow, N. u. *R. Schneider* (Centre de Rech. Textiles de Mulhouse, Frankreich). **Ein Mikrofiltrationsapparat.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 158–164, 1959.)

Die Vorrichtung zum Filtrieren von Querschnitten von Textilfasern, kurzen Faserabschnitten, Stärkekörnern und ähnlichen in Flüssigkeiten auf einem Objektträger suspendierten Objekten soll zugleich eine homogene Verteilung der Objekte in den Präparaten erleichtern; auch chemische Eingriffe, Auswaschen und Extrahieren können unmittelbar im Apparat ausgeführt werden, der hauptsächlich aus einem veränderlich an Stativen befestigten, auf einen Objektträger gestellten Pyrexglaszylinder mit plangeschliffenen Rändern besteht. Arbeitsweise und Herstellung des Zylinders werden ausführlich beschrieben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Králik, O. u. *M. Čech* (Biol. Inst. d. Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Prag, Tschechoslowakei). **Eine einfache Methode für die direkte Dialyse von tropfenförmigen Präparaten für das Elektronenmikroskop.** (Mikroskopie [Wien] **13**, 177–179, 1959.)

Die Trägerfilmdialyse elektronenmikroskopischer Tropfenpräparate wird so modifiziert, daß eine Schrumpfung des festgehaltenen Films ausgeschlossen wird. Es werden nur einfachste Teile aus jedem Labor benutzt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Menzel, E. (Physik. Inst. d. T. H. Darmstadt). **Gesteigerte laterale Auflösung mit Lichtmikroskopen.** (Naturwiss. **46**, 105, 1959.)

Nach *E. Ingelstams* „Unsicherheitsprinzip" ist dazu eine Dehnung der Objektstruktur geeignet, auch wenn die Tiefenauflösung dabei zurückgeht. Beispiel: geätzter Perlitschliff, beobachtet in Phasenkontrast. Für absorbierende Strukturen wird eine Kontaktkopie auf dehnbarer photographischer Emulsion empfohlen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ogorelec, Z. (Lab. f. Elektronenmikroskopie des Inst. „Rudjer Bošković", Zagreb, Jugoslavien). **Einfache graphische Ermittlung der für die Bedampfung elektronenmikroskopischer Präparate notwendigen Größenangaben.** (Mikroskopie [Wien] **13**, 204–206, 1959.)

Für die Masse der zu verdampfenden Substanz (mg) wird eine Formel aus der Entfernung des Präparats von der Verdampfungsquelle (cm), der Dicke des gebildeten Filmes (ÅE), der Dichte der

verdampften Substanz (g/cm³) und dem Bedampfungswinkel mitgeteilt und das Aufsuchen der benötigten Pd-Menge an dem wiedergegebenen Nomogramm gezeigt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Reimer, L. (Physik. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Anwendungsmöglichkeit der Ultramikrotomtechnik zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Metall-Legierungen.** (Naturwiss. **46**, 68–69, 1959.)

Auch an Al-Cu-Legierungen ermöglicht die Anwendung von Diamantmessern an Ultramikrotomen mit thermischem Vorschub die direkte Elektronendurchstrahlung. Feinbereichsbeugungen markierter Flächen verschiedener Phasen beweisen trotz Stauchung beim Schneiden noch ungestörte Lage beider Komponenten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schwartze, W. (Forschungsst. f. Übermikroskopie d. Univ. Jena). **Eine Einrichtung zur elektronenmikroskopischen Zielpräparation.** (Z.wiss. Mikrosk. **64**, 178–181, 1959.)

Der Halter mit eingespannter Schicht (Abdruck, Zwischenabdruck, Trägerfilm usw.) wird lichtmikroskopisch eingestellt, der Kondensor gesenkt, eine Objektträgerblende in den beschriebenen Halter eingesetzt und der Kondensor gehoben, bis die Schicht von der Blende berührt und leicht nach oben durchgedrückt wird. Das Verfahren ist nicht nur für die Zielpräparation magnetischer Muster brauchbar. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Bruck, A., P. Haas u. *W. Ulmer* (Badische Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rh. u. Med. Univ.-Klinik, Heidelberg). **Ein schnellanzeigender Ultrarotabsorptionsschreiber zur fortlaufenden Messung der Kohlensäurekonzentration in der Atemluft.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **259**, 142–145, 1954.)

Bericht über einen Ultrarotabsorptionsschreiber, der mit einer Einstellzeit von nur 0,15 Sekunden in der Lage ist, den Konzentrationsänderungen jedes einzelnen Atemzuges zu folgen. Es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung des von *Luft* (Z. techn. Physik **24**, 97, 1943) entwickelten Gerätes, wobei zur Ermöglichung der geringen Einstellzeit die zylinderförmige Analysenkammer so gestaltet werden mußte, daß dort – wie in der ganzen Gaszuleitung – keine Turbulenz möglich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caplan, S. R. (Natl. Chem. Lab., Dept. of Scientific and Industr. Res., Teddington, Großbritannien). **Fraktionierung von Polymeren durch Fällungs-Chromatographie. – Mikromethode und Theorie.** (J. Polymer Sci. **35**, 409–421, 1959.)

Eine Mikrosäule zur Fraktionierung durch Fällungs-Chromatographie wird beschrieben. Sie arbeitet in Verbindung mit einem kontinuierlichen Papierstreifen-Fraktionensammler. Mit Erfolg konnte sie zur Fraktionierung von mg-Mengen von Polysarkosindimethylamid verwendet werden. Bestimmte polymere Substanzen, die markiert oder gefärbt wurden, lassen sich direkt auf dem Streifen bestimmen. Eine halbempirische theoretische Behandlung der Säule führte zu einer Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem Volumen für den Fall der Verwendung einer einzelnen Lösungsmittel - Fällungsmittel - Mischkammer von konstantem Volumen. Diese wird durch die veröffentlichten Fraktionierungsdaten für Polystyrol ziemlich gut erfüllt. Ein Vergleich exponentieller und konstanter Lösungsmittelgradienten zeigt, daß erstere für sehr breite Verteilung, letztere für enge vorteilhaft sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Moretti, J., G. Boussier, M.-P. Hugou u. *L. Hartmann* (Lab. de Biochimie de la Fac. de Méd., 45, Rue Saint Pères, Paris [6e], Frankreich). **Untersuchung über die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Elektrophoresen auf Papier, in Stärkegel und der Immunoelektrophorese in Agar-Agar im Falle der Serumproteine.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 79–87, 1959.)

Bei Anwendung der drei verschiedenen Arbeitsmethoden konnte die Beziehung ermittelt werden, die zwischen den Fällungsstreifen der Immunoelektrophorese und den gefärbten Streifen bei der Papierelektrophorese bzw. bei der Elektrophorese in Stärkegel besteht. Aus den Beobachtungen werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden miteinander verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakajima, A., H. Yamakawa u. *I. Sakurada* (Dept. of Textile Chem., Fac. of Engg., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Dampfdruck von polymeren Lösungen. I. Meßapparatur und einige Ergebnisse an Polyvinylacetat-Lösungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 489–495, 1959.)

Beschreibung einer Apparatur zur Messung von Dampfdruck und Konzentrationen von Makromolekeln in Lösungen. Für Polyvinylacetat-Benzol- und Polyvinylacetat-Vinylacetat-Systeme sind Ergebnisse aufgeführt. In beiden Fällen nimmt die Wechselwirkungskonstante linear ab, wenn der Volumenanteil des Polymers von 0,4 auf 0,9 ansteigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Röckemann, W. (Inst. f. animal. Physiol. d. Johann-Wolfgang-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.). **Ein Verfahren zur Registrierung der Stromstärke frei ausfließender Flüssigkeiten.** (Z. ges. exp. Med. **129**, 477–483, 1958.)

Beschreibung eines einfachen Verfahrens zur Bestimmung frei ausströmender Flüssigkeitsmengen, welches darauf beruht, daß die über einen konstanten hydraulischen Widerstand in der Zeiteinheit abfließende Menge der Flüssigkeit der Druckhöhe in einem Flüssigkeitsspeicher direkt proportional ist. Es erweist sich als vorteilhaft im Falle des Perfusats bei künstlich durchströmten Organen, Urin, usw. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rosen, B. (Westinghouse Res. Labs., Pittsburgh 35, Pa., USA.). **Eine registrierende Apparatur für kinetische Sorptionsuntersuchungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 335–342, 1959.)

Die automatische Registrierung der Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Gasen ist bei Messung des Volumens der Gasphase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur möglich. Die Mikrogramm-Empfindlichkeit erreichende Apparatur läßt sich zur Messung der Diffusion von Dämpfen in festen Polymeren, ebenso zur Bestimmung des Permeabilitäts-Koeffizienten verwenden. Durch sie lassen sich vor allem schnelle Geschwindigkeitsänderungen feststellen, ebenso ist sie sehr vorteilhaft bei Messungen von langer Dauer. Obwohl diese Apparatur bei niedrigen Drucken überempfindlich ist, treten bei ihr nicht die den Quarzspiralen-Methoden anhaftenden Belastungsbeschränkungen auf. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Runeckles, V. C. u. *G. Krotkov* (Dept. of Biol. Queen's Univ., Kingston, Ont., Canada). **Ein modifiziertes Verfahren zur Papier-Ionophorese und -Chromatographie von Phosphatestern und organischen Säuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **80**, 94–96, 1959.)

Die früher beschriebene (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 442, 1957) Anordnung zur Fraktionierung von Gemischen aus organischen Phosphaten und anderen Metaboliten durch Ionophorese und Chromatographie auf Papier wurde verbessert, wodurch bessere Auflösung erzielt und geringerer Zeitbedarf für die Ionophorese notwendig wird. Analysenbeispiele werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Whitmore, R. L. (Dept. of Mining and Fuels, Univ. of Nottingham, Großbritannien). **Messung der Flockung von Suspensionen.** (Nature **183**, 313–314, 1959.)

Beschreibung der Anwendung einer zur Messung der Blutkoagulation von *Fahraeus* entwickelten Methode auf die Untersuchung der Flockung von Schiefer- und Tonsuspensionen. Hierbei wird die Eindringtiefe koagulierter Teilchen in Filtrierpapierschichten festgestellt, die umgekehrt proportional dem Flockungsgrad der Suspensionen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ritscher, T. A. u. *H. G. Elias* (Inst. für chem. Technol. der T. H. München). **Das Problem der Membran bei osmotischen Messungen an Hochpolymeren. 3.** (Makromol. Chem. **30**, 48–80, 1959.)

Die Gel-Stabilität von Membranen wird untersucht. Als stabile Systeme werden gefunden: Glas mit praktisch allen Lösungsmitteln, Cellulosehydrat mit Wasser, Äthanol, Methanol und Dimethylformamid. Als instabil und damit unbrauchbar für quantitative Aussagen bei permeablen Systemen werden gefunden: Cellulosehydrat-Membranen in Aromaten, Aliphaten, Butanon, halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie Membranen aus Polyvinylalkohol, Polyäthylenterephthalat, Teflon und Polyäthylen für sämtliche Lösungsmittel. Auf Möglichkeiten der Änderung der Gel-Stabilität wird hingewiesen. Bei permeablen Membranen ist die Abweichung des gemessenen osmotischen Druckes vom theoretisch zu erwartenden bei Kurzzeitversuchen praktisch nur auf die Nichtgültigkeit der Gleichgewichtsthermodynamik im Sinne der *Staverman*nschen Ableitungen zurückzuführen. Der Einfluß der Konzentrationsverschiebung durch Permeation ist dagegen vernachlässigbar gering. Im einzelnen wird gezeigt, daß in mittleren Molekulargewichtsbereichen die Meßwerte bei höheren Konzentrationen die von der Gleichgewichtsthermodynamik geforderten erreichen, mit abnehmenden Konzentrationen jedoch immer stärkere Abweichungen von der Gleichgewichtsthermodynamik auftreten. Als Testsubstanzen wurden Polyäthylenglykole, Tristearin und Rohrzucker verwandt. Die Gültigkeit einiger kürzlich vorgeschlagener Formeln zur Berechnung des 2. Virialkoeffizienten aus Viskositätsdaten wird überprüft.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Bon, W. F. (Protein Dept., Lab. für Biochem., Univ. Amsterdam, Niederlande). **Eine Methode zur Durchführung zweier Experimente während eines Laufs mit der analytischen Ultrazentrifuge.** (Recueil **77**, 1135–1137, 1958.)

Der Autor zeigt, daß es durch Verwendung von um 90° gedrehten Polarisationsfiltern möglich ist, zwei Zellen in den analytischen Rotor von Ultrazentrifugen einzusetzen und getrennte Bilder der sedimentierenden Grenzschicht auf der photographischen Platte zu erhalten. Die Filter werden zwischen der oberen Quarzscheibe der Zelle und der Verschraubung angebracht, der Analysator befindet sich im Strahlengang in der *Philpot-Svensson*schen Anordnung hinter dem Rotor.

Die Verwendung polarisierten Lichtes erhöht also die Kapazität der Zentrifuge auf das Doppelte und erlaubt die Untersuchung zweier Proben unter exakt gleichen Bedingungen.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Wiedemann, E. (Pharm.-Chem. Abt. der Sandoz A. G., Basel, Schweiz). **Über die moderne Untersuchungstechnik biologischer Flüssigkeiten und Präparate mittels der klassischen Elektrophorese und der Ultrazentrifuge.** (Clin. Chim. Acta **4**, 6–14, 1959.)

Es wird über den gegenwärtigen Stand der Untersuchungstechnik mit Methoden der Elektrophorese und der Ultrazentrifugierung ein zusammenfassendes Referat gegeben. Eingehend wird besonders die Steigerung der Meßgenauigkeit durch die fortschreitende Verbesserung der Qualität der optischen Abbildung besprochen. Schließlich wird an Hand von Beispielen gezeigt, auf welchem Wege zweckmäßig bestimmte Aufgaben der makromolekularen Forschung anzugehen und zu lösen sind.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Hjertén, S. (Inst. of Biochem., Univ., Uppsala, Schweden). **Verschärfung der Zonen bei der Papierelektrophorese. Eine Methode, die die Anwendung verdünnter Proteinlösungen gestattet.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 531–534, 1959.)

Zur Erzielung guter Ergebnisse ist es bei der üblichen Papierelektrophorese notwendig, kleine Mengen (etwa 0,01 ml) von hochkonzentrierten Lösungen aufzutragen. Aus diesem Grunde müssen die zu analysierenden Proben oft vor der Elektrophorese erst konzentriert werden. Um diese vorausgehende Arbeit zu vermeiden und außerdem eine schmale Startzone zu erhalten, wurde eine Methode ausgearbeitet, die die Anwendung vergleichsweise großer Volumina (0,1 bis 0,2 ml) von verdünnten Proteinlösungen (bis zu 0,02%) gestattet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kolin, A., D. Leenow u. *W. Lichten* (Dept. of Biophys., Univ. of Calif., Los Angeles, Cal., USA.). **Elektromagnetisch erzeugte Konvektion bei der Elektromagnetophorese.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 535–538, 1959.)

In einer Zelle, die von einem elektrischen Strom durchflossen wird und die in einem nichtparallelen Magnetfeld liegt, werden Konvektionsströme erzeugt. Im betrachteten Fall liegen die Felder senkrecht zueinander, und mindestens ein Feld ist inhomogen. Die Konvektion rührt von der Inhomogenität der elektromagnetischen Felddichte her und ist der thermischen Konvektion in einem Gravitationsfeld analog.

Für die Durchschnittsgeschwindigkeit der Konvektion wird eine Gleichung abgeleitet. Das Verhältnis dieser Geschwindigkeit zur Geschwindigkeit der elektromagnetophoretischen Wanderung einer Kugel von beliebigem Radius wird bestimmt. Die

Genauigkeit für die Dimensionen einer Wanderungszelle, die zur Vermeidung einer Störung des Wanderungseffekts durch Konvektion in einer unstabilisierten Flüssigkeitssäule erforderlich sind, wird angegeben. Abschließend wird die Möglichkeit diskutiert, Inhomogenitäten der Strömungsverteilung durch Anwendung eines inhomogenen Magnetfelds zu kompensieren.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kolin, A. (Dept. of Biophys., Univ. of Calif., Los Angeles, Cal., USA). **Verhinderung von thermischer Konvektion und ähnlichen Strömungsarten durch ein elektromagnetisches Feld.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 538–543, 1959.)

Es wird eine Methode beschrieben, mit der man die Stabilität einer Flüssigkeitssäule gegen thermische oder elektromagnetische Konvektion dadurch erhöhen kann, daß man dem vertikalen Dichteabfall einen parallelen Gradienten eines elektromagnetischen Feldes überlagert. Dieser Gradient wird durch einen mit dem Abfall der Dichte einhergehenden Gradienten der elektrischen Leitfähigkeit und durch einen rechtwinklig dazu fließenden elektrischen Strom, der von senkrecht zu seiner Richtung verlaufenden Linien eines homogenen Magnetfeldes durchkreuzt wird, erzeugt. Um eine stabile Flüssigkeitssäule zu erhalten, muß man die Richtung von Strom und Magnetfeld so wählen, daß der elektromagnetische Feldvektor in die Richtung der zunehmenden elektrischen Leitfähigkeit zeigt. Die Bedingungen, unter denen die Säulenstabilität durch elektromagnetische Kräfte erhöht, verringert oder nicht beeinflußt wird, kommen zur Diskussion.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Swann, M. H., M. L. Adams u. *G. G. Esposito* (Aberdeen Proving Ground, Md., USA.). **Schutzüberzüge.** (Analyt. Chem. **31**, 674–678, 1959.)

Übersichtsarbeit über die Fortschritte der analytischen Chemie auf diesem Sektor während des Zeitraumes von Oktober 1956 bis Ende 1958. 90 Literaturstellen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tryon, M. u. *F. J. Linnig* (Natl. Bureau of Standards, Washington 25, D. C., USA.). **Natürlicher und synthetischer Gummi.** (Analyt. Chem. **31**, 767–776, 1959.)

Übersichtsarbeit über die zwischen November 1956 und Oktober 1958 erschienenen Publikationen, die Materialprüfung und chemische Analyse der Gummiarten betreffen. 366 Literaturstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ginn, M. E. u. *C. L. Church* (Monsanto Chemical Comp., Dayton, O., USA.). **Neue Methoden zur Analyse und Reinigung grenzflächenaktiver Substanzen durch Säulen- und Mischbett-Ionenaustausch.** (Analyt. Chem. **31**, 551–555, 1959.)

Eine zweistufige Ionenaustauscher-Säulenmethode wurde zur Isolierung und Bestimmung anionischer und nichtionogener grenzflächenaktiver Substanzen aus Gemischen entwickelt. Diese läßt sich auf sämtliche grenzflächenaktiven Substanzen anwenden mit Ausnahme solcher, die gegen Säuren und Alkalien empfindlich sind, wie z. B. die Sulfat- und Sulfonatester. Die Genauigkeit der Methode liegt innerhalb von 5%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Silas, R. S., J. Yates u. *V. Thornton* (Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla., USA.). **Bestimmung der Verteilung der ungesättigten Gruppen in Polybutadienen durch Infrarotspektroskopie.** (Analyt. Chem. **31**, 529–532, 1959.)

Es wurde eine infrarot-spektroskopische Methode zur Bestimmung der Verteilung der ungesättigten Gruppen in Polybutadienen beliebiger Art entwickelt. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit der Ermittlung solcher Absorptionsbanden gewidmet, die sich zur Messung der cis-1,4-Addition eignen. Vor der Infrarot-Analyse wurden sämtliche Proben in Schwefelkohlenstoff gelöst.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bourrillon, R. u. *J. Michon* (Lab. de Biochimie, Fac. de Médecine, 45, rue de Saint-Pères, Paris [6e], Frankreich). **Nachweis und quantitative papierchromatographische Bestimmung der mit Proteinen gekoppelten Zucker.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 267–276, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur papierchromatographischen Bestimmung der Zuckerkomponenten der Glykoproteine. Durch Untersuchung der optimalen Löslichkeitsbedingungen und der Wiederaufnahme konnte die Überlegenheit der pyridinhaltigen Lösungsmittel mit HCl-Zusatz über die anderen mituntersuchten Gemische festgestellt werden. Die Methode erlaubt es, ein Gemisch aus Fucose, Rhamnose, Mannose, Glukose, Galaktose, Glukosamin, Galaktosamin, Sialinsäure und Glycuronsäure mit Hilfe eines einzigen Lösungsmittels zu bearbeiten. Hierfür sind geeignet Butanol/Pyridin/HCl (0,1 n) im Verhältnis 5:3:2 oder iso-Amylalkohol/Pyridin/HCl (0,1 n) im Verhältnis 4:4:2. Die Ausbeute an diesen Substanzen ist praktisch quantitativ (95 bis 100%). Die Möglichkeiten zur Abtrennung von Glukosamin von Galaktosamin werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harkins, T. R., J. T. Harris u. *O. D. Shreve* (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Philadelphia, Pa., USA.). **Nachweis von Pigmenten in Farbenprodukten durch Infrarot-Spektroskopie.** (Analyt. Chem. **31**, 541–544, 1959.)

Die Infrarotspektroskopie wurde hinsichtlich ihrer Eignung zur qualitativen Bestimmung von Pigmenten in Farbenprodukten geprüft. Dabei wurden anorganische und organische Pigmente entsprechend der Anzahl und der Form ihrer Absorptionsbanden im Infrarotspektrum charakterisiert. Es zeigte sich, daß verschiedene anorganische Pigmente keine charakteristischen Infrarotadsorptionsbanden zeigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kay, K. (Dept. of Natl. Health and Welfare, Ottawa, Canada). **Luftverunreinigung.** (Analyt. Chem. **31**, 633–645, 1959.)

Übersichtsarbeit über die analytischen Methoden für Aerosole und zur Feststellung von Luftverunreinigungen. 468 Literaturstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kingsley, G. R. (Veterans Administration Center, Los Angeles 25, Cal., USA.). **Klinische Chemie.** (Analyt. Chem. **31**, 656–674, 1959.)

Übersichtsarbeit über die Fortschritte der analytischen Methoden auf dem Sektor der klinischen Chemie während der Jahre 1957 und 1958. 725 Literaturangaben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

ven Horst, H., H. Tang u. *V. Jurkovich* (Marycrest Coll., Davenport, Ia., USA). **Einige Besonderheiten bei der Ultraviolett-Densitometrie von Aminosäurechromatogrammen.** (Anal. Chem. **31**, 135–138, 1959.)

Es wurden densitometrische Messungen an fluoreszierenden Aminosäurechromatogrammen unter Berücksichtigung bestimmter, durch die Methode bedingter Faktoren vorgenommen. Geeignete Lösungsmittel und Filtrierpapiere, der Einfluß von Zeit und Temperatur auf das Erscheinen der Fluoreszenz, fluoreszierende Aminosäuren und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden untersucht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Singer, L. u. *W. D. Armstrong* (Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Bestimmung von Fluorid im Blutserum.** (Anal. Chem. **31**, 105 bis 109, 1959.)

Bereits vorhandene Methoden zur Bestimmung von Fluorid im Blutserum wurden dahingehend verbessert, daß schon mit der geringen Menge von 5 ml Serum Fluoridbestimmungen vorgenommen werden können. Die einzelnen Schritte des Vorgangs wurden durch Anwendung von radioaktivem Fluorid kontrolliert. Es lassen sich Konzentrationen zwischen 0,0 und 3,0 γ Fluorid bestimmen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Boguth, W. u. *Hp. Schnappauf* (Chem.-physiol. Inst. d. Univ. Gießen). **Fehlerquellen bei der papierelektrophoretischen Glykoproteinbestimmung von Serum.** (Naturwiss. **46**, 145–146, 1959.)

Bei Anwendung der Perjodat-*Schiff*-Reaktion werden Albuminverluste durch Elution ungenügend fixierten Eiweißes und eine Fehlermöglichkeit durch den Brechungsunterschied von Zellulose und Transparenzflüssigkeit nachgewiesen. Diese Fehler und der Einfluß der Oxydationsart erschweren den Vergleich der Befunde verschiedener Autoren.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Karagounis, G. u. *G. Lippold* (Physik.-chem. u. Chem. Labor. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Gaschromatographische Spaltung racemischer Verbindungen.** (Naturwiss. **46**, 145, 1959.)

Bei der Zerlegung der racemischen Verbindung in der Dampfphase werden optisch aktive Phasen verwendet, mit welchen unter genau einzuhaltenden Bedingungen an vier Versuchssubstanzen die Aufspaltung in zwei den einzelnen Antipoden zukommenden Banden gelingt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schönenberger, H., H. Thies u. *K. Borah* (Inst. f. Pharm. u. Lebensmittelchemie d. Univ. München). **Quantitative Auftrennung von Aminogemischen durch Craig-Verteilung.** (Naturwiss. **46**, 144–145, 1959.)

Die geschilderte Trennung von 5 Aminen aus dem Gemisch von Benzylidenbutylamin mit Isopropylmagnesiumbromid zeigt den Vorteil des empfohlenen Verfahrens vor rein präparativer Aufarbeitung. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Steger, E. u. *U. Seener* (Inst. f. anorg. u. anorg.-techn. Chemie d. T. H. Dresden). **Zur Papierchromatographie der Thiophosphate und zur Kenntnis von Thiosäuren mit P^{3+} und P^{1+}.** (Naturwiss. **46**, 109, 1959.)

Zusammenstellung der R_f-Werte bei 18° und teilweise bei 4° für Thiophosphate und Hydrolyseprodukte von P_4S_7. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Heinzel, W. u. *V. Neuhoff* (Pathol. Inst. d. Univ. Tübingen). **Ein neues Verfahren zur photometrischen Bestimmung kleiner Eiweißmengen.** (Naturwiss. **46**, 146, 1959.)

Zur Messung von Mengen unter 0,1 γ in Lösungsproben von 1 μl wird mit Ölsäure imprägniertes Rhovyl (Schleicher & Schüll) als Träger benutzt, die Probe darauf angetrocknet und wie bei einem Elektropherogramm bei 610 mμ am Meßstrahl des Photometers vorbeigeführt. Proben verschiedener Herkunft erfordern wegen ungleicher Bindung des Amidoschwarz verschiedene Eichkurven.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stegemann, H. (Med. Forsch.-Inst. d. Max-Planck-Ges., Silikoselabor, Göttingen). **Kontinuierliche Aminosäuretrennung an einer Austauschersäule durch Gradientenelution mit einem Puffer.** (Naturwiss. **46**, 110, 1959.)

Es wird gegenüber früheren Verfahren von *Partridge* und von *Moore* u. Mitarb. eine stark vereinfachte Modifikation einer totalen Gradientenelution mit nur *einer* Säule und bei *einer* Temperatur und mit nur reinem Citratpuffer p_H 3,3 vorgeschlagen, wobei automatisch die Reproduzierbarkeit aller Elutionsmaxima der Komponenten erreicht werden soll. Die Vereinfachung ertreckt sich auch auf die Vermeidung von Antioxydantien. Die Elutionsmaxima ninhydrinpositiver Substanzen werden, geordnet nach dem Elutionsvolumen, zusammengestellt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kreidl, W. H. (New York, N. Y., USA). **Polyäthylen-Vorbehandlung und -Bedruckbarkeit, insbesondere nach dem Kreidl-Verfahren.** (Kunststoffe **49**, 71–72, 1959.)

H. Kreidl, der Erfinder des nach ihm benannten Verfahrens, nimmt Stellung zu einer Veröffentlichung von *W. Kühn* in „Kunststoffe" (Juni 1958), wonach bei Ausführung des Verfahrens nur zeitbegrenzte Umlagerungen in der Polyäthylenoberfläche erzielt werden sollen. Demgegenüber weist *Kreidl* unter Anführung verschiedener Veröffentlichungen nach, daß bei Anwendung seines Verfahrens – Erhitzen der Polyäthylenoberfläche in bestimmter Weise bei gleichzeitiger Kühlung der Gegenseite – dauerhafte chemische Veränderungen erzielt werden. *A. Giller* (Wiesbaden)

Frey, H.-H. (Frankfurt a. M.-Höchst). **Hostalit Z, ein neuer Kunststoff auf PVC-Basis.** (Kunststoffe **49**, 50–55, 1959.)

Hostalit Z ist ein Polymerisatgemisch aus PVC und einem hochchlorierten Polyäthylen. Die beiden Komponenten lassen sich in beliebigen Verhältnissen mischen, so daß je nach Bedarf hart – schlagfeste bis weich – flexible Produkte hergestellt werden können. Die Eigenschaften, Mischungsaufbereitung, Verarbeitungsverfahren und Anwendungsgebiete der Produkte werden besprochen.
A. Giller (Wiesbaden)

Göbel, G. (Mannheim). **Flüssige Polysulfid-Polymere.** (Kunststoffe **49**, 56–58, 1959.)

Die flüssigen Thiokole haben Molekulargewichte von 500 bis 4000 und werden durch Umsetzung von Diäthylformal mit Natriumpolysulfid gewonnen.

Sie enthalten endständige Thiolgruppen, die bei der Härtung des Polymeren vorzugsweise mittels sauerstoffabgebender Mittel in Disulfidbrücken verwandelt werden. Andere Reaktionsmittel sind Epoxyd-, Phenol- und Polyesterharze.

Die flüssigen Polymeren eignen sich als Lederimprägnierungsmittel und Elastifikatoren für Epoxydharze. Meistens kommen sie als Zweikomponenten-Systeme mit Füllstoffen, Harzen usw. in den Handel. Thiokol-Mischungen eignen sich besonders als Dichtungsmassen für schwierige Anwendungen. Angegeben werden Richtrezepturen für eine Masse zur Verwendung im Hochbau und für eine nichtschrumpfende Modellabdruckmasse.

A. Giller (Wiesbaden)

Henglein, A. u. *W. Schnabel* (Inst. f. phys. Chemie, Univ. Köln). **Die Oberflächen-Pfropfung von Polyvinylpyrrolidon mit Acrylnitril unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen und die Quellungseigenschaften der gebildeten Produkte.** (Makromolek. Chemie **25**, 119–133, 1957.)

Es wird eine Methode beschrieben, Folien von Polyvinylpyrrolidon durch Eintauchen in eine benzolische Lösung von Acrylnitril bei Einwirkung von Gamma-Strahlen an ihrer Oberfläche mit Polyacrylnitril zu überpflanzen. Bei Argon- bzw. Sauerstoffanwesenheit spielen sich die Prozesse verschieden ab und liefern unterschiedliche Produkte. Die Versuchsbedingungen zur Erzielung von „eingelagerter Pfropfung", „durchgehender Pfropfung" und „Oberflächen-Pfropfung" werden angegeben und die eingeführten Begriffe erläutert. Die durch Oberflächen-Pfropfung gebildeten Polyacrylnitril-Schichten auf Polyvinylpyrrolidon-Folien zeigen das Verhalten semipermeabler Membranen. Die Quellung solcher Folien kommt dann zum Stillstand, wenn soviel Lösungsmittel eingedrungen ist, daß der innere osmotische Druck dem Druck der Membranschicht gleich ist. Es liegt ein physikochemisches Analogon zur lebenden Zelle vor, in der sich Turgordruck und osmotischer Druck gegenüberstehen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

b) Synthetische Faserstoffe

Hess, K., E. Gütter u. *H. Mahl* (Lab. f. Mehl- u. Eiweißforsch., Abt. Strukturchemie, Hannover, und Abt. f. Elektronenoptik d. Fa. C. Zeiss, Oberkochen). **Elektronenmikroskopische Darstellung der großen Längsperiode bei Perlon.** (Naturwiss. **46**, 70–71, 1959.)

Durch Röntgenkleinwinkelaufnahmen (Kolloid-Z. **130**, 10, 1953) an den mit Phosphorwolframsäure behandelten Perlonfäden erhaltene Längsperioden stimmen bestens mit elektronenmikroskopisch ermittelten Messungen überein. Durch erhöhte Aufnahme von Phosphorwolframsäure nehmen die Werte der Periode ab, d. h. die Einlagerung der Säure erfolgt in die gitter-ungeordneten, aufgelockerten Zwischenräume der Fasern.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Gotoda, M. (Railway Techn. Res. Inst., Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Polymerisation von Ölen durch stille elektrische Entladungen. 2. Polymerisation und Umbildung minderwertiger Schmieröle durch stille elektrische Entladungen.** (J. Electrochem. Soc. Japan **25**, 522–527, 1957.)

Zur Untersuchung der Eigenschaftsänderungen bei der Polymerisation unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen wurde gesättigtes Zylinderöl allein und in Gemischen mit 10 und 20% Walöl bei 60 bis 80° bei einem Wasserstoffdruck < 10 mm Hg und einer Durchflußgeschwindigkeit des Gases von 500 cm/Sek. Spannungen von 11 kV in einem Siemens-Ozonisator zwischen 5 und $\sim 27{,}5$ Stunden ausgesetzt, wobei die Viskosität der Reaktionsprodukte bei 98,9° (= 210° F) größer war als diejenige von überhitztem Zylinderöl von gleicher Temperatur. Es zeigte sich, daß trotz des Viskositätsanstieges der Viskositätsindex des polymerisierten gegenüber dem einfachen Zylinderöl nur sehr gering verbessert wurde. Der Zusatz von Walöl bewirkte allerdings einen wesentlichen Anstieg des Viskositätsindex im Vergleich zu den Ausgangsölen. Wurden die polymerisierten Öle etwa 30 bis 60 Minuten im Vakuum auf 150° erhitzt, so wurde dadurch die Viskosität der Produkte zwar um etwa 10% reduziert, doch änderte sich dabei der Viskositätsindex kaum. Wurde Zylinderöl und Walöl getrennt polymerisiert und erst dann vermischt, so wurde dadurch ein höherer Viskositätsindex erreicht als im ersteren Falle. Aus den Beobachtungen über die Änderung von Strukturviskosität und Jodzahl der polymerisierten Proben von Rapsöl und von Elektrion R durch Erhitzen wird geschlossen, daß die Viskositätsabnahme auf die Depolymerisation einzelner Molekeln in den instabilen polymeren Ölen zurückzuführen ist und nicht auf Änderungen der Kolloidstruktur der Polymerisate. Bei Paraffinwachsen stiegen bei Einwirkung stiller elektrischer Entladungen unter den gleichen Bedingungen wie im obigen Falle Viskosität und Jodzahl gleichzeitig an. Wurde das polymerisierte Produkt Motorenöl zugesetzt, so ließ sich dadurch eine erhebliche Steigerung des Viskositätsindex erreichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zu den

Diskussionsbemerkungen *Arnold*-Würzburg

zu den Vorträgen *Stuart*-Mainz (Nr. 1)

Kolloid-Zeitschrift **165**, 35 (1959)

und *Dole*-Evanston/Ill. (Nr. 2)

(ibid. S. 55) der Nauheimer Tagung.

Die Abbildungen 1 und 2 auf S. 36, sowie Abb. 1 auf S. 55 sind derart zyklisch zu vertauschen, daß

Abb. 1 S. 55 an die Stelle Abb. 1 S. 36,
Abb. 1 S. 36 an die Stelle Abb. 2 S. 36,
Abb. 2 S. 36 an die Stelle Abb. 1 S. 55 tritt.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Das Stichwort

Einführung

kennzeichnet einen Typ wissenschaftlicher Literatur, der dazu dienen will, dem vielbeschäftigten Wissenschaftler auf knappem Raum eine brauchbare Übersicht über neue wissenschaftliche Erkenntnisse und Probleme zu vermitteln. Dieser Typ ist auch für die Nachkriegsproduktion unseres Verlages typisch geworden:

● **Einführung in die Ultrarotspektroskopie**

Von Dr. W. Brügel - Ludwigshafen

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 62)

2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

● **Einführung in die Mikrowellenphysik**

Von Prof. Dr. G. Klages - Mainz

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 64)

XII, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

● **Einführung in die Halbleiterphysik**

Von Prof. Dr. H. A. Müser - Frankfurt am Main

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 68)

Etwa XII, 240 Seiten mit 35 Abb. 1959. Brosch. ca. DM 33,—, Ganzln. ca. DM 35,—

● **Einführung in die Vektorrechnung**

Von Prof. Dr. H. Sirk - Wien

VIII, 128 Seiten mit 60 Abb. 1957. Ganzln. DM 16,—

● **Einführung in die Stöchiometrie**

Von Prof. Dr. P. Nylén - Stockholm und N. Wigren - Linköping

7. Auflage. XII, 218 Seiten. 1958. Kart. DM 12,—

DARMSTADT

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

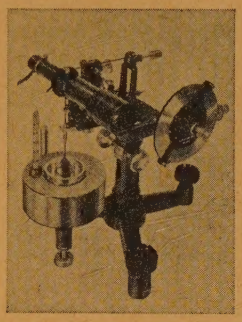
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller - Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**
1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.-17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**
2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.-4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials**
3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.-23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany